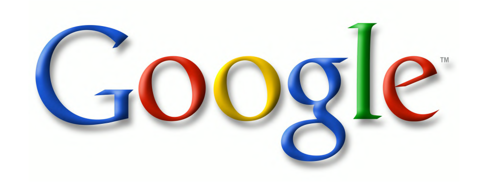
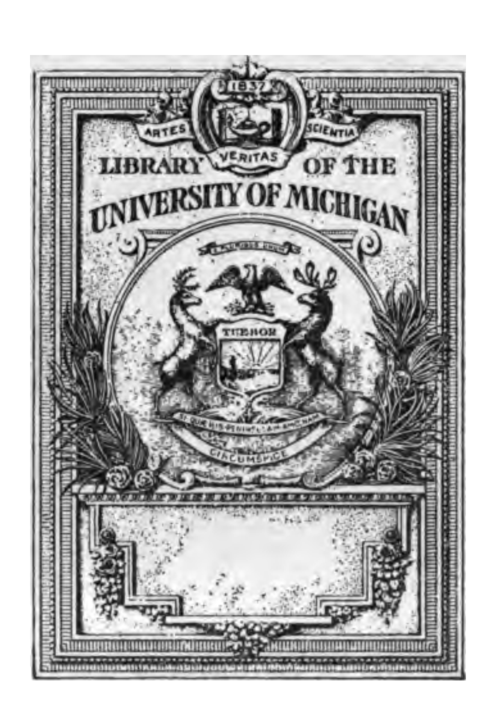





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE

VERHANDLUNGEN

DER

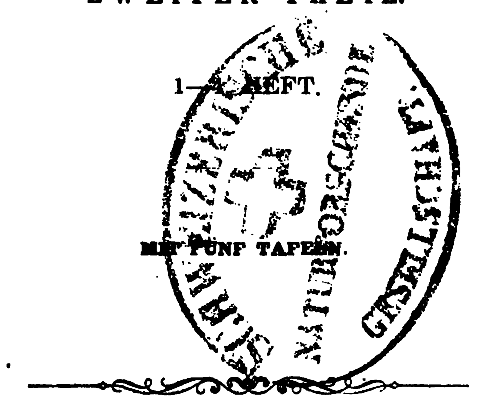
NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

ZWEITER THEIL.

1—4. HEFT.



MIT FÜNF TAFELN.

BASEL.
SCHWEIGHAUSER'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
1860.

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

ZWEITER THEIL. ERSTES HEFT.

BASEL.
SCHWEIGHAUSER'SCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.
1858.

CHEMIE.

Nachtrag zu der am 8. Juli 1857 gemachten Mittheilung:

Ueber das Verhalten des Bittermandelöles zum Sauerstoff.

Von C. F. Schœnbein.

Aus den Thatsachen, welche über diesen Gegenstand im letzten Hefte mitgetheilt sind, glaubte ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass wie die Electricität und der Phosphor, so auch das Bittermandelöl das Vermögen besitze, unter Mitwirkung des Lichtes den gewöhnlichen Sauerstoff zu allotropisiren. Nachstehende Angaben lassen meines Bedünkens über die Richtigkeit dieser Folgerung keinen Zweifel übrig.

Oxidation metallischer Elemente.

1. Arsen. Meine früheren Versuche haben gezeigt, dass dieses Metall von dem ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte rasch zu Arsensäure oxidirt wird, während bekanntlich der gewöhnliche Sauerstoff diess nicht thut. Aus diesem Verhalten von $\overset{o}{O}$ zu As erklärt sich die Thatsache, dass Arsenflecken vor einen durch O gehenden electrischen

Büschel gehalten, oder in stark ozonisirte Luft gebracht, schnell verschwinden unter Zurücklassung von Arsensäure.

Lässt man auf einen mit Hülfe der Marsh'schen Methode um eine Glasröhre gelegten Arsenring einen Tropfen Bittermandelöles fallen und dreht man die wagrecht gehaltene Röhre um ihre Achse so, dass das Oel den Metallring beständig umfliesst, so wird letzterer rasch verschwinden, falls man diese Operation in beleuchteter atmosphärischer Luft vornimmt. Ist ein solcher Ring sehr dünn aber doch noch stark metallisch glänzend und setzt man denselben in der vorhin erwähnten Weise der Einwirkung der unmittelbar von der Sonne beleuchteten Luft aus, so wird er schon nach 5—10 Sekunden verschwunden sein, und selbst viel dickere Flecken sind unter diesen Umständen in wenigen Minuten vollständig oxidirt. Der auf der Röhre bleibende Rückstand ist ein Gemeng von Arsen- und Benzoesäure, wesshalb er auch feuchtes Lackmuspapier auf das Stärkste röthet.

2. Antimon. Nach meinen Erfahrungen oxidirt der ozonisirte Sauerstoff dieses Metall ungleich langsamer als das Arsen, so dass Antimonflecken ihren Metallglanz Tage lang in einer ozonisirten Luft behalten, worin gleich dicke Arsenflecken schon in wenigen Minuten sich oxidiren und daher verschwinden.

Behandelt man um Glasröhren gelegte, selbst noch so dünne Antimonringe ganz so wie vorhin beim Arsen erwähnt worden, so bleiben sie anscheinend gänzlich unverändert, wie lange sie auch der Einwirkung des unter den Einfluss des Bittermandelöles und Sonnenlichtes gestellten atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt werden mögen.

Dieser zwischen den beiden sich sonst so ähnlichen Körpern bestehende grosse Unterschied des Verhaltens lässt sich daher auch benützen, mittelst Bittermandelöles das Arsen vom Antimon leicht und rasch zu unterscheiden, zu

welchem Behufe man einen Tropfen besagter Flüssigkeit auf den zu prüfenden Metallflecken fallen lässt und so verfährt, wie vorhin angegeben worden. Verschwindet der dünne Flecken nach wenigen Sekunden (in der Sonne), oder bei grösserer Dicke nach wenigen Minuten, so hat man es mit Arsen zu thun; bleibt er unverändert, so rührt derselbe von Antimon her.

3. Cadmium. Obwohl das Cadmium zu den oxidirbarern Metallen zählt, so wird es doch bei gewöhnlicher Temperatur von dem gewöhnlichen Sauerstoff nicht merklich angegriffen, während der ozonisirte Sauerstoff dasselbe schon in der Kälte oxidirt. Ganz wie $\overset{o}{O}$ wirkt auch der unter dem Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes stehende gewöhnliche Sauerstoff auf das Metall ein, das unter diesen Umständen in Oxid übergeführt wird, welches mit der gleichzeitig gebildeten Benzoesäure sich verbindet.

Um in einfachster Weise von der raschen Oxidation dieses Metalles sich zu überzeugen, lasse man einige Tropfen Bittermandelöles auf ein cylindrisches Cadmiumstäbchen fallen und drehe dasselbe, wagrecht gehalten, in der besonneten Luft einige Minuten lang um seine Achse. Unter diesen Umständen bildet sich schon so viel benzoesaures Cadmiumoxid auf dem beölten Theile des Stäbchens, dass derselbe mit wässrigem Schwefelwasserstoff übergossen stark gelb sich färbt in Folge gebildeten Schwefelcadmiums.

4. Blei. Gemäss meinen frühern Versuchen wird dieses Metall bei gewöhnlicher Temperatur durch ozonisirten Sauerstoff zu Superoxid oxidirt; während der gewöhnliche Sauerstoff in der Kälte gegen das Blei vollkommen gleichgültig sich verhält. Lässt man auf ein Stück Bleibleches von reiner Oberfläche einige Tropfen Bittermandelöles in unmittelbar von der Sonne beleuchteter atmosphärischer Luft auch nur wenige Sekunden lang rasch hin und her

fliessen und giesst man hierauf wässrige Schwefelwasserstoffsäure auf die beölten Stellen, so werden diese von dem entstandenen Schwefelblei augenblicklich stark schwarzbraun gefärbt. Natürlich bildet sich unter diesen Umständen ebenfalls ein Benzoat, weil neben dem Blei auch der Benzoylwasserstoff zu Benzoesäure sich oxidirt und kein Bleisuperoxid entstehen kann, insofern PbO_2 mit Bittermandelöl nach meinen Beobachtungen allmählig in benzoesaures Bleioxid sich umsetzt.

5. Kupfer. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass der ozonisirte Sauerstoff das Kupfer schon in der Kälte oxidirt, was bekanntlich der gewöhnliche nicht thut. Anders das Verhalten von O bei Anwesenheit des Bittermandelöles und unter Mitwirkung des Lichtes. Lässt man bei lebhaftem Sonnenschein auf einem blanken Kupferblech einige Tropfen des genannten Oeles schnell hin und her laufen, so färbt sich letzteres rasch blaugrün und erstarrt bald zu einer gleichgefärbten krystallinischen Masse, welche ein Gemeng von Kupferoxidbenzoat und Benzoesäure ist. In völliger Dunkelheit zeigt sich diese Reaction kaum, aber schon merklich im zerstreuten — und natürlich am raschesten im unmittelbaren Sonnenlicht.

6. Silber. Bekanntlich wird dieses Metall vom gewöhnlichen Sauerstoff weder in der Kälte noch bei erhöhter Temperatur auch nur spurenweise oxidirt, während es nach meinen Erfahrungen durch den ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte ziemlich rasch in Superoxid verwandelt wird. Unter dem gedoppelten Einflusse des Bittermandelöles und Sonnenlichtes vermag aber auch der gewöhnliche Sauerstoff das Silber ziemlich rasch zu oxidiren, wie aus folgenden Angaben erhellen wird.

Behandelt man ein polirtes Stück chemisch reinen Silberbleches gerade so, wie vorhin beim Kupfer erwähnt worden, so werden die mit Bittermandelöl benetzten Stel-

len des Metalles schon nach einer halben Minute durch wässrigen Schwefelwasserstoff deutlich gebräunt werden in Folge des bereits gebildeten Silberoxidbenzoates, und bewegt man im Sonnenlichte das Oel einige Minuten lang auf dem Silberbleche hin und her, so wird letzteres beim Uebergiessen mit wässriger Schwefelwasserstoffsäure durch das unter diesen Umständen sich bildende Schwefelsilber sehr stark gebräunt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Oel in der besonneten Luft zu einer weissen krystallinischen Masse, die aus Silberbenzoat und Benzoesäure besteht; und weil bekanntlich jenes Salz im Sonnenlichte sich bräunt, so nimmt in demselben die besagte krystallinische Masse auch eine braune Färbung an. Dass unter den erwähnten Umständen kein Silbersuperoxid sich bildet, hat den gleichen Grund, wesshalb bei Anwendung von Blei unter denselben Verhältnissen kein Superoxid entstehen kann.

Oxidation geschwefelter Metalle.

Wie ich schon längst gezeigt, verwandelt der ozonisirte Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine Reihe von Schwefelmetallen in Sulfate, und am raschesten erleidet das Schwefelblei und Schwefelkupfer diese Oxidation, wie man daraus ersieht, dass durch die genannten Schwefelmetalle gebräunte Papierstreifen in stark ozonisirter Luft schnell weiss werden, was in gewöhnlichem Sauerstoff nicht geschieht.

Solche gebräunte Streifen verfertiget man sich am besten aus ungeleimtem dünnem Postpapier, welches man in verdünnte Lösungen eines Blei- oder Kupfersalzes taucht, und nachdem es völlig trocken geworden in eine Schwefelwasserstoffgas haltende Glasglocke einführt. So zubereitete Papiere dienen auch dazu, die oxidirende Wirkung, welche der unter dem Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes stehende gewöhnliche Sauerstoff auf die besagten

Schwefelmetalle hervorbringt, in bequemster Weise augenfällig zu machen.

Mässig stark gebräuntes, von Schwefelblei oder Schwefelkupfer durchdrungenes Papier mit Bittermandelöl getränkt, bleicht sich schon in starkem zerstreuten Licht an der Luft in wenigen Minuten vollkommen aus und im unmittelbaren Sonnenlichte natürlich noch viel schneller.

Schliesslich erwähne ich noch eines bemerkenswerthen Falles von rascher Oxidation, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter dem Berührungseinflusse des Bittermandelöles gerade so bewerkstelliget, wie diess der ozonisirte Sauerstoff thut. Letzterer wird augenblicklich von gelöstem Eisenoxidulsalz aufgenommen, indem die Basis desselben in Oxid übergeht, wie schon daraus erhellt, dass aus einer solchen Lösung ein schwer lösliches Oxidsalz sich abscheidet. Schüttelt man eine Lösung reinen schwefelsauren Eisenoxidules mit Bittermandelöl und gewöhnlichem Sauerstoff im Sonnenlichte zusammen, so erzeugen sich rasch merkliche Mengen eines solchen Salzes.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt somit, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe von Oxidationswirkungen hervorbringt, welche derselbe unter sonst gleichen Umständen für sich allein entweder gar nicht oder viel langsamer zu bewerkstelligen vermöchte, die aber der ozonisirte Sauerstoff, ohne irgend einer weitern Vermittelung zu bedürfen, rasch zu Stande bringt. Wir dürfen desshalb auch aus den obenerwähnten Thatsachen den Schluss ziehen, dass der gewöhnliche Sauerstoff zuständlich unter dem gedoppelten Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes gerade so wie durch Phosphor oder Electricität verändert, d. h. ozonisirt wird.

Dass die Zahl der Materien, welche nach Art des Phosphors entweder für sich allein oder unter Beihülfe des Lich-

tes den unthätigen Sauerstoff in thätigen überführen, täglich wächst und unter denselben so viele organische Substanzen sich befinden, ist ein Umstand, welcher gewiss alle Beachtung verdient, und ich gebe mich gerne der Hoffnung hin, dass die Ermittelung der so augenfälligen Wirksamkeit des Bittermandelöles Einiges dazu beitragen werde, die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Chemiker auf ein Forschungsgebiet hinzulenken, welches nach meinem Dafürhalten dieselbe in hohem Grade verdient und auf dem früher oder später Thatsachen von der grössten Bedeutung für die theoretische Chemie und Physiologie werden aufgefunden werden.

Ueber die Gleichheit des Einflusses, welchen in gewissen Fällen die Blutkörperchen und Eisenoxidulsalze auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes ausüben.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 4. November 1857.)

In einer frühern Mittheilung habe ich gezeigt, dass der in dem Wasserstoffsuperoxid, dem Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers und dem ozonisirten Terpentinöl enthaltene active Sauerstoff für sich allein manche Oxidationswirkungen nur langsam hervorbringe, diess aber viel rascher bei Anwesenheit der Blutkörperchen thue.

Meinen neuesten Erfahrungen gemäss gibt es noch andere Materien, welche nach Art der Blutkörperchen wirken, und zeichnen sich als solche ganz besonders die Eisenoxidulsalze aus, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Wasserstoffsuperoxid. Wie schon früher von mir beobachtet worden, scheidet HO_2 nicht sofort Jod aus dem

Jodkalium ab und vergeht immer einige Zeit, bis die Zersetzung dieses Salzes bemerklich wird, woher es kommt, dass mein ozonoscopisches Papier oder Jodkaliumstärkekleister durch Wasserstoffsuperoxid nicht augenblicklich gebläut wird und diese Färbung nur allmählig eintritt.

Wie nun meinen ältern Beobachtungen zufolge die Anwesenheit im Wasser gelöster Blutkörperchen eine rasche Bläuung des mit HO_2 vermischten jodkaliumhaltigen Stärkekleisters verursacht, so auch die Gegenwart einer Eisenoxidulsalzlösung. Vermischt man mit etwa fünf Grammen dünnen jodkaliumhaltigen-Kleisters (aus einem Theil Jodkaliums, fünf Theilen Stärke und 200 Theilen Wassers bereitet) einige Tropfen verdünnten Wasserstoffsuperoxides und setzt man diesem Gemeng einen oder zwei Tropfen einer verdünnten Lösung schwefelsauren Eisenoxidules (aus einem Theile des Salzes und 400 Theilen Wassers erhalten) zu, so erfolgt beinahe augenblicklich tiefste Bläuung.

Nach meinen Beobachtungen wird die Guajaktinctur durch blosses Wasserstoffsuperoxid gar nicht gebläut, erfolgt aber diese Färbung bei Anwesenheit gelöster Blutkörperchen, und ganz wie diese wirken auch die gelösten Eisenoxidulsalze. Ein Gemisch von etwa fünf Grammen frisch bereiteter harzarmer Guajaktinctur und einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxides bläut sich rasch beim Zufügen eines Tropfens der erwähnten verdünnten Eisenvitriollösung, gerade so wie durch einige Tropfen gelöster Blutkörperchen.

Indigolösung wird nach meinen Erfahrungen durch Wasserstoffsuperoxid für sich allein nur langsam zerstört, ungleich rascher aber bei Anwesenheit von Blutkörperchen. Färbt man verdünntes Wasserstoffsuperoxid durch Indigolösung stark blau, so wird dieses Gemisch beim Zufügen kleiner Mengen der verdünnten Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich entfärbt.

Erzeugniss der langsamen Verbrennung des

Aethers. Das vom Wasser aufgenommene Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers, dessen Darstellung ich in einer frühern Mittheilung beschrieben habe, besitzt zwar unmittelbar nach seiner Bereitung das Vermögen, für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, büsst aber dasselbe schon nach 12—24 Stunden ein, obwohl die Flüssigkeit immer noch übertragbaren, d. h. solchen Sauerstoff enthält, welcher unter dem Einflusse der Blutkörperchen bestimmt werden kann, aus dem Jodkalium rasch Jod abzuscheiden, woher es kommt, dass Jodkaliumkleister mit kleinen Mengen des besagten Aetherproductes vermengt, bei Zusatz von Blutkörperchenlösung sich schnell auf das Tiefste bläut. Lässt man in ein Gemeng von etwa fünf Grammen des oben erwähnten verdünnten Jodkaliumkleisters und einigem Aetherproduct einen oder zwei Tropfen der verdünnten Eisenvitriollösung fallen, so färbt sich das Ganze sofort tiefblau.

Wie durch Blutkörperchenlösung die mit älterm Aetherproduct vermischte Guajaktinctur gebläut wird, so auch durch die verdünnte Eisenvitriollösung. Einige Gramme der mit Aetherproduct versetzten Harzlösung erfordern zu ihrer Bläuung nur einen, höchstens zwei Tropfen der verdünnten Eisenvitriollösung; denn wird von letzterer mehr zugefügt, so verschwindet die Färbung wieder.

Durch Indigolösung stark gebläuetes Aetherproduct wird bei Anwesenheit gelöster Blutkörperchen ungleich rascher entfärbt, als diess ohne sie geschieht; wendet man anstatt der letztern Eisenvitriollösung an, so erfolgt die Zerstörung des Indigoblaues ebenfalls beinahe augenblicklich.

Ozonisirtes Terpentinöl. Bekanntlich verhält sich nach meinen Erfahrungen diese Flüssigkeit gegen jodkaliumhaltigen Stärkekleister, Indigolösung und Guajaktinctur wie das Wasserstoffsuperoxid und Aetherproduct: für sich allein bläut das ozonisirte Terpentinöl den Jodkaliumkleister

nur langsam, entfärbt es die Indigolösung ebenfalls nur nach und nach und bläut es die Guajaktinctur gar nicht, während die Anwesenheit der Blutkörperchen die rasche Bläuung des Jodkaliumkleisters und der Guajaktinctur, wie auch ziemlich schnell die Zerstörung der Indigolösung verursacht. Fünf Gramme des oben erwähnten Jodkaliumkleisters mit zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöles zusammen geschüttelt und dann mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung vermischt, färben sich unverweilt tiefblau; mit ozonisirtem Terpentinöl vermengte Indigotinctur entbläut sich augenblicklich beim Zufügen kleiner Mengen der gleichen Eisensalzlösung und werden fünf Gramme harzarmer Guajaktinctur, die nur einen Tropfen ozonisirten Terpentinöles enthalten, durch einen Tropfen Eisenvitriollösung tief gebläut.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das schwefelsaure Eisenoxidul ganz so wie die Blutkörperchen wirkt, d. h. beide Materien den in dem Wasserstoffsuperoxid, dem Aetherproduct und dem ozonisirten Terpentinöl enthaltenen übertragbaren Sauerstoff zur raschen chemischen Thätigkeit bestimmen, oder, was dasselbe ist, ihm die gleiche Wirksamkeit ertheilen, welche dem freien ozonisirten Sauerstoff zukommt.

Wie chemisch verschieden nun aber auch die Eisenoxidulzalze von den Blutkörperchen sind, so findet doch zwischen Beiden wenigstens eine Gleichheit statt: die Einen wie die Andern enthalten Eisen, und eben diese Gemeinschaftlichkeit eines ihrer Bestandtheile scheint mir der Vermuthung Raum zu geben, dass die Blutkörperchen ihre so merkwürdige chemische Wirksamkeit dem in ihnen enthaltenen Eisen gerade so verdanken, wie ohne allen Zweifel die gleiche von den Eisenoxidulsalzen gezeigte Reactionsweise durch ihren Eisengehalt bedingt wird. In welchem Zustande das Eisen in den Blutkörperchen sich befindet,

wissen wir dermalen noch nicht: einige Chemiker lassen dasselbe als Metall, Andere als Oxidul oder Oxid darin vorhanden sein, über welche Verschiedenheit der Ansichten man sich um so weniger wundern darf, als noch nicht einmal bekannt ist, in welchem Zustande das Eisen in den sogenannten Eisenoxidulsalzen existirt. Der Eisenvitriol z. B. wird von den Einen als $F + SO_4$, von Andern als $FeO + SO_3$ angesehen.

In welchem Zustande aber auch das Eisen in den Blutkörperchen und den Eisenoxidulsalzen existiren mag, Thatsache ist, dass beide ausserordentlich begierig sind activen Sauerstoff aufzunehmen; die erstere, wie diess meine und Dr. Hiss' Versuche gelehrt haben, um gänzlich zu unorganischen Verbindungen oxidirt, die andern, um in Eisenoxidsalze übergeführt zu werden. Von den gelösten Eisenoxidulsalzen ist ferner wohl bekannt, dass sie selbst durch gewöhnlichen Sauerstoff allmählig in Oxidsalze verwandelt werden, und von dem dritten Sauerstoffequivalent des Eisenoxides, dass es im übertragbaren oder activen Zustand existirt. Ich bin desshalb auch geneigt anzunehmen, dass den Eisenoxidulsalzen das Vermögen zukomme, den gewöhnlichen Sauerstoff in ozonisirten überzuführen in ähnlicher Weise, wie diess das Stickoxid (NO_2) thut, welches mit O die Untersalpetersäure $= NO_2 + 2\overset{0}{O}$ erzeugt. Da nun auch das Eisenoxidul, in Berührung mit O gesetzt, sich schnell in $Fe_2O_2 + \overset{0}{O}$ verwandelt, so scheint hieraus zu erhellen, dass in den Eisenoxidulsalzen FeO vorhanden und dieses Oxidul es sei, welches den genannten Salzen die Fähigkeit ertheilt, die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes zu steigern.

Aus der Gleichheit der Wirkung, welche die Lösungen der Blutkörperchen und Eisenoxidulsalze in den oben erwähnten Fällen hervorbringen, möchte man daher auch ge-

neigt sein zu schliessen, dass der Zustand, in welchem beide Arten von Substanzen das Eisen enthalten, der gleiche, d. h. in denselben Eisenoxidul vorhanden sei.

Herr Prof. Hiss theilte mir die interessante Thatsache mit, dass nach seinen Versuchen die chemische Wirksamkeit der Blutkörperchen in eben dem Maasse abnehme, in welchem denselben das Eisen entzogen werde.

Auch diese Thatsache scheint zu Gunsten der Vermuthung zu sprechen, dass die Blutkörperchen ihrem Eisengehalt das Vermögen verdanken, die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes zu erhöhen.

Hiezu kommt noch die weitere Thatsache, dass Blutkörperchenlösung weder durch die Siedhitze, noch selbst durch theilweise Fäulniss dieses merkwürdige Vermögen einbüsst, was anzudeuten scheint, dass letzteres weniger auf einer bestimmten Organisation, als auf dem Eisengehalt der Blutkörperchen beruhe.

Wenn nun aber auch die erwähnten thatsächlichen Gründe es wahrscheinlich machen, dass der Eisengehalt der Blutkörperchen im engsten Zusammenhange stehe mit deren Fähigkeit, den Sauerstoff zu erregen, so dürfen wir diess, wie ich glaube, doch noch nicht für entschieden halten, und zwar der Thatsache wegen, dass es auch eisenfreie organische Substanzen gibt, welchen das Vermögen zukommt, den unthätigen Sauerstoff in thätigen überzuführen und eben desshalb Oxidationen zu veranlassen, welche der gewöhnliche Sauerstoff für sich allein nicht zu bewerkstelligen vermochte, wie z. B. das Bittermandelöl u. a. m. Es muss daher immer noch als eine Möglichkeit erscheinen, dass die Blutkörperchen ihr chemisches Erregungsvermögen unabhängig von ihrem Eisengehalte besitzen. Mag dem jedoch sein, wie ihm wolle, jedenfalls scheint mir die Thatsache, dass in manchen Fällen die Blutkörperchen und Eisenoxidulsalze die gleiche chemische Function verrichten, ein ei-

genthümliches Interesse den physiologischen Chemikern darzubieten und für sie die Aufforderung zu enthalten, diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit zu schenken.

Ueber die Entbläuung der Indigolösung durch saure Sulfite.

Von C. F. Schoenbein.

(Den 20. Jan. 1858.)

Wie wohl bekannt besitzt die schweflichte Säure das Vermögen, die meisten rothen und blauen Blumenfarbstoffe zu entfärben, ohne jedoch dieselben zu zerstören, wie daraus erhellt, dass deren Färbung wieder hervorgerufen werden kann, durch alle die Mittel, welche die genannte Säure entweder aus diesen Pigmenten entfernen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w.; oder zersetzen, wie der Schwefelwasserstoff; oder zu Schwefelsäure oxidiren, wie der ozonisirte oder besonnete Sauerstoff, das ozonisirte Terpentinöl, Chlor u. s. w. Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass selbst die an alkalische Basen gebundene und vollkommen neutralisirte Säure gegenüber den meisten blauen und rothen Pflanzenpigmenten noch dieses Entfärbungsvermögen besitzt. Was das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau betrifft, so wird dasselbe zwar auch noch von der schweflichten Säure entfärbt, jedoch in einem sehr schwachen Grade und nicht plötzlich, und ungefähr eben so verhalten sich die Lösungen der neutralen Sulfite. Viel kräftiger und rascher entfärbend wirken aber die sauren Sulfite auf die Indigolösung ein, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Uebersättiget man gelöstes Kali, Natron oder Ammoniak mit wässriger schweflichter Säure so, dass Lakmus-

papier dadurch nur noch mässig stark geröthet wird, oder löst man Bittererde, Zinkoxid u. s. w. in der gleichen Säure auf, so werden Flüssigkeiten erhalten, welche die Indigotinctur augenblicklich zu entbläuen vermögen. Tröpfelt man z. B. in gelöstes saures Ammoniaksulfit Indigotinctur, so verschwindet die blaue Färbung derselben sofort und wird ein Gemisch erhalten, welches braungelbes Licht durchlässt und kupferrothes zurückwirft, welches letztere Verhalten man durch Schütteln sehr augenfällig machen kann. Die Lösungen aller der von mir geprüften sauern Sulfite verhalten sich auf die gleiche Weise; doch will ich nicht unbemerkt lassen, dass das Entbläuungsvermögen des schweflichtsauren Kupferoxides etwas stärker als dasjenige der übrigen Sulfite ist und dieses Salz überdiess noch einige andere Eigenthümlichkeiten zeigt, deren weiter unten Erwähnung geschehen soll.

Die mittelst irgend eines sauern Sulfites aufgehobene blaue Färbung kann durch eine Reihe sehr verschiedenartiger Mittel wieder hervorgerufen werden.

1. Durch stärkere Säuren. Vermischt man mit der entfärbten Tinctur Vitriolöl, Phosphorsäure, Salzsäure oder Essigsäure in gehöriger Menge, so färbt sich die Flüssigkeit sofort wieder blau.
2. Durch Alkalien. Kleine Mengen von Kali-, Natron- oder Ammoniaklösung stellen die blane Färbung der entfärbten Indigotinctur augenblicklich wieder her.
3. Durch Wasser. Starke Verdünnung mit Wasser wirkt ähnlich den Säuren und Alkalien.
4. Durch Weingeist und Holzgeist. Diese Flüssigkeiten verhalten sich gegen die entbläuete Tinctur, wie das Wasser, zeigen jedoch eine grössere Wirksamkeit als dieses, d. h. es ist weniger Holzgeist oder Weingeist als Wasser zur Herstellung der Farbe nöthig.

5. Durch Bittermandelöl. Schüttelt man auch unter Ausschluss der Luft diese Substanz mit entbläueter Indigotinctur zusammen, so färbt sich letztere wieder blau.
6. Durch Chlor, Brom, Jod und Hypochlorite. Die wässrigen Lösungen dieser Materien rufen die Färbung der entbläueten Indigotinctur augenblicklich wieder hervor, wobei es sich von selbst versteht, dass sie nicht im Ueberschuss angewendet werden dürfen, weil sonst das Indigoblau zerstört wird.
7 Durch Schwefelwasserstoff. Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch die entfärbte Indigolösung, so bläut sie sich wieder unter Fällung von Schwefel.
8. Durch Erwärmung. Erhitzt man die entbläuete Indigotinctur, so verschwindet die braungelbe Färbung und geht durch Missfarben in reines Blau über, sich um so tiefer färbend, je höher die Temperatur steigt, um bei erfolgender Abkühlung jedoch wieder braungelb zu werden. Wie oft man auch die Flüssigkeit erwärmen oder abkühlen mag, so treten immer die erwähnten Farbenveränderungen ein.
9. Durch Abkühlung. Stellt man in einem Probegläschen die entbläuete Indigolösung in ein Kältegemisch von Schnee und Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit rasch zu einem violetten Eis, welches bei weiter gehender Abkühlung blau wird. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die Schmelzung dieses Eises wieder eine braungelbe Flüssigkeit liefert, welche sich bei Erhöhung der Temperatur abermals blau färbt.

Bemerkenswerth ist, dass die durch gelöstes Kupferoxidsulfit entbläuete Indigotinctur weder bei der Erwärmung noch Abkühlung wieder blau wird. Durch Erhitzung wird sie im Gegentheil noch heller braungelb, als sie es bei ge-

wöhnlicher Temperatur war; erhält man sie aber einige Minuten lang im Sieden, so färbt sie sich smaragdgrün, um bei der Abkühlung wieder braungelb zu werden. Beifügen will ich noch, dass die durch schweflichtsaures Kupferoxid entbläuete Indigotinctur die Zurückwerfung von kupferrothem Lichte am stärksten zeigt.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt, dass die durch die sauern Sulfite bewerkstelligte Entbläuung der Indigotinctur weder auf einer Zerstörung noch einer Desoxidation des Farbstoffes beruht; auf ersterer nicht, weil die ursprüngliche Färbung desselben wieder hergestellt werden kann, und auf einer Desoxidation desshalb nicht, weil besagte Färbung sowohl durch oxidirende als desoxidirende Mittel (durch Hypochlorite und Schwefelwasserstoff) sich wieder hervorrufen lässt, ja diess sogar geschehen kann ohne ein chemisches Agens, nemlich durch blosse Erwärmung oder starke Abkühlung.

Was nun die nächste Ursache der Wiederbläuung durch stärkere Säuren betrifft, so ist sie wohl in der Zersetzung der Sulfite zu suchen, welche jene bewerkstelligen. Alkalien mögen dadurch wirken, dass sie die sauren Sulfite neutralisiren, in welchem Zustande diese Salze schwächer entbläuen, als diess die sauren thun. Worauf die Wiederherstellung der Färbung der Indigotinctur durch Vermischung mit Wasser, Weingeist, Holzgeist, Bittermandelöl, Erwärmung oder Erkältung beruht, weiss ich nicht anzugeben. Schwefelwasserstoff wirkt zersetzend auf die Sulfite ein und bewirkt dadurch zunächst die Wiederbläuung der Indigotinctur.

Dass die Sulfite ihr Entfärbungsvermögen nur innerhalb gewisser Temperatursgrenzen zeigen, ist ein Verhalten, welches auch der schweflichten Säure zukommt. Eine durch gasförmiges SO_2 völlig gebleichte Blume, z. B. eine Rose, färbt sich bei einer Temperatur von 100° (im Wasserdampf)

roth, um bei der Abkühlung sofort wieder weiss zu werden, so dass man eine solche Blume (mittelst Erwärmung und Abkühlung) in einer Minute dreissig Male gebleicht und wieder gefärbt sehen kann. Eben so ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass z. B. der durch wässrige schweflichte Säure entfärbte Pigmentauszug einer rothbraunen Dahlie schon bei 20—30° unter Null ein lebhaft roth gefärbtes Eis liefert, wie sich dieser Auszug auch bei der Erhitzung wieder färbt.

Vor einigen Jahren fand ich, dass beim Durchgang eines Stromes durch wässrige schweflichte Säure an der negativen Electrode eine braungelbe Flüssigkeit entsteht, welche sowohl für sich allein als an Salzbasen gebunden eine ganz ausserordentlich stark entbläuende Wirkung auf die Indigolösung hervorbringt, eine ohne allen Vergleich stärkere Wirkung als diejenige ist, welche die schweflichte Säure oder selbst die sauren Sulfite verursachen. In völlig gleicher Weise verhält sich die braungelbe Flüssigkeit, welche sofort beim Zusammenbringen von Zink- oder Eisenfeile mit wässriger schweflichter Säure entsteht. (Siehe Erdmann's Journal Vol. LVI, Seite 203).

Wie gross der Unterschied zwischen dem Entbläuungsvermögen des sauren schweflichtsauren Zinkoxides und demjenigen der durch die Berührung der schweflichten Säure mit metallischem Zink entstandenen Flüssigkeit ist, mag aus folgender Angabe erhellen. Zehn Gramme wässriger schweflichter Säure, die mit Zinkoxid geschüttelt worden, vermochten höchstens zwei Gramme einer normalen Indigotinctur zu entbläuen, während zehn Gramme der gleichen Säure auf Zinkfeile gegossen tausend Gramme der erwähnten Indigolösung entfärbten, ohne dass deren Entbläuungsvermögen noch gänzlich erschöpft gewesen wäre.

Wie aus den in der erwähnten Abhandlung gemachten Angaben hervorgeht, beruht auch diese Entbläuung der

Indigotinctur weder auf einer Zerstörung noch Desoxidation des Farbstoffes, indem durch eine Reihe von Mitteln, namentlich auch durch oxidirende und desoxidirende, die blaue Färbung der Indigolösung sich wieder herstellen lässt. Worin der Grund der letzterwähnten Entbläuung der Indigotinctur liegt, kann ich eben so wenig angeben, als sagen, wesshalb die schweflichte Säure oder die Sulfite die Färbung so vieler rothen und blauen Blumenpigmente aufheben; bemerkenswerth ist aber jedenfalls, dass die sonst so verschiedenen Verbindungen, welche derartige Bleichwirkungen hervorbringen, alle Schwefel enthalten: die schweflichte Säure, die Sulfite, der Wasserstoffschwefel (HS_5) und die braungelbe vorhin erwähnte saure Flüssigkeit und deren Salze.

Ueber die Bildung des Bleisuperoxides aus basisch essigsaurem Bleioxid mittelst Wasserstoffsuperoxides oder ozonisirten Terpentinöles.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 3. Febr. 1858.)

Gewöhnliches Sauerstoffgas verhält sich gegen den Bleiessig völlig gleichgültig; denn wie lange man auch jenes durch die Salzlösung strömen lässt, so scheidet sich aus ihr doch keine Spur von Mennige oder Bleisuperoxid ab. Anders der ozonisirte Sauerstoff, welcher nach meinen Versuchen das basische Salz in Bleizucker überführt dadurch, dass er einen Theil des Oxides jenes Salzes in Superoxid verwandelt, wie schon aus der Thatsache erhellt, dass mit Bleiessig getränkte Papierstreifen in stark ozonisirter Luft aufgehangen allmählig auf das Tiefste sich bräunen, welche Färbung von dem unter diesen Umständen gebildeten Bleisuperoxid herrührt.

Das anfänglich sich bildende Superoxid scheidet sich jedoch nicht rein ab, sondern reisst aus dem Bleiessig basisches Oxid mit sich fort, so dass der zuerst erscheinende Niederschlag hellgelb aussieht, welcher jedoch bei fortgehender Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes pomeranzengelb und endlich tiefbraun wird, woraus erhellt, dass auch das mit dem Superoxid aus dem Bleiessig tretende Oxid in PbO_2 übergeführt wird. Mit Bleioxidhydrat behaftete Papierstreifen verhalten sich in der That ganz so, wie die mit Bleiessig getränkten: erst färben sie sich in ozonisirter Luft strohgelb, dann orange und endlich braun. So lange der durch ozonisirten Sauerstoff aus dem Bleiessig gefällte Niederschlag noch gelb erscheint, löst er sich leicht in starker Essigsäure auf, gerade so, wie diess die Mennige thut, und liefert wie diese damit auch eine eminent oxidirende Flüssigkeit, aus welcher sich allmählig Bleisuperoxid ausscheidet. (Siehe meine Abhandlung „über die Verbindbarkeit metallischer Superoxide mit Säuren" im vorigen Hefte.)

Bildung des Bleisuperoxides mittelst Wasserstoffsuperoxides. Da nach meiner Annahme ein Sauerstoffequivalent dieser beiden Verbindungen im $\overset{o}{O}$-Zustande sich befindet, so hielt ich es für wahrscheinlich, dass HO_2 mit Bleiessig ebenfalls PbO_2 zu erzeugen vermöge, und nachstehende Angaben werden zeigen, dass dem so ist. Lässt man in verdünntes Wasserstoffsuperoxid (mittelst BaO_2 und Fluorkieselwasserstoffsäure bereitet) einige Tropfen Bleiessigs fallen, so entsteht ein braungelber Niederschlag, welcher ein Gemeng von Bleisuperoxid und basischem Oxid ist. Dieser Niederschlag entfärbt sich jedoch bald wieder von selbsten unter Entwicklung von Sauerstoffgas. Hieraus erhellt, dass HO_2 einen Theil seines Sauerstoffes auf das Oxid des Bleisalzes überträgt, um PbO_2 zu bilden, welches

ebenfalls aus dem basischen Salz einiges PbO fortreisst, dass aber dieses Superoxid unmittelbar nach seiner Entstehung zersetzend auf das noch vorhandene HO_2 einwirkt und dabei selbst zu Bleioxid reducirt wird, wie eine solche gegenseitige Zersetzung bekanntlich auch stattfindet, wenn mit oxidfreiem Bleisuperoxid oxidirtes Wasser in Berührung gesetzt wird.

Bildung des Bleisuperoxides mittelst ozonisirten Terpentinöles. Schon vor Jahren zeigte ich, dass die Camphenöle das Vermögen besitzen, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren und mit $\overset{o}{O}$ als solchem sich zu vergesellschaften, wodurch sie zu kräftig oxidirenden Agentien werden. Da dem Terpentinöl diese Eigenschaft in einem besonders ausgezeichneten Grade zukommt, so eignet sich dasselbe in seinem ozonhaltigen Zustande am besten zur Anstellung von Oxidationsversuchen.

In einer meiner frühern Mittheilungen ist bereits erwähnt worden, dass in Bezug auf chemische Wirkungsweise das ozonisirte Terpentinöl dem Wasserstoffsuperoxide gleiche, dass z. B. Jenes wie Dieses nur unter dem Einflusse von Blutkörperchen- oder Eisenvitriollösung die Guajaktinctur bläue u. s. w. Nachstehende Angaben werden zeigen, dass auch noch in anderweitigen Beziehungen beide $\overset{o}{O}$-haltigen Flüssigkeiten einander sehr ähnlich sich verhalten.

Zunächst will ich bemerken, dass es mir in neuester Zeit gelungen ist, das Terpentinöl mit nicht weniger als 5,2 % activen Sauerstoffes zu beladen, ein Grad von Ozonisation, welcher von mir bis dahin noch nie erreicht worden, und ich will beifügen, dass dieser Sauerstoffgehalt mittelst Indigotinctur bestimmt wurde, die so titrirt ist, dass zehn Gramme derselben durch ein Milligramm ozonisirten Sauerstoffes völlig entbläut werden. Ein Gramm des be-

sagten Terpentinöles vermochte daher 520 Gramme meiner Indigolösung zu zerstören, während das am stärksten ozonisirte Oel, welches ich früher erhalten hatte, nur 250 Gramme der titrirten Tinctur zu entbläuen vermochte.*)

Schüttelt man ozonisirtes Terpentinöl von etwa 2 % $\overset{o}{O}$-Gehalt mit Bleiessig lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so färbt sich das Gemeng bald zitronengelb und bei fortgesetztem Schütteln rothgelb, welche Färbung von ausgeschiedenem Bleisuperoxid und Oxid herrührt. Wird

*) Nimmt man das Equivalent des Terpentinöles zu 136 ($C_{20}H_{16}$) an und würde mit demselben ein Equivalent $\overset{o}{O}$ als solcher verbunden sein, so enthielten 100 Theile eines solchen ozonisirten Oeles 5,55 Theile activen Sauerstoffes. Wie man aus obiger Angabe ersieht, hat das von mir ozonisirte Terpentinöl einen Procentgehalt an $\overset{o}{O}$, welcher der eben erwähnten Menge sehr nahe kommt. Berücksichtigt man nun, dass besagtes Oel schon merklich stark harzhaltig, somit ein Gemeng von Colophonium und ozonisirtem Terpentinöl ist, so darf man wohl annehmen, dass letzteres auf ein Equivalent Oeles wenigstens ein Equivalent $\overset{o}{O}$ enthalte.

Sollte sich das Terpentinöl nach Equivalentverhältnissen mit ozonisirtem Sauerstoff verbinden, was ich für wahrscheinlich halte, so könnte es recht wohl eine Verbindung geben, welche $C_{20}H_{16} + 2\overset{o}{O}$ wäre, d. h. den Elementen und stöchiometrischen Verhältnissen nach ganz so zusammengesetzt wie der gewöhnliche Campher, der $C_{20}H_{16}2O$ ist. Es würden also diese beiden Verbindungen isomer sein, sich aber wesentlich dadurch von einander unterscheiden, dass die Eine kräftigst oxidirte, der Andern aber dieses Vermögen gänzlich abgienge. In einem solchen Falle läge offenbar der nächste Grund der Isomerie dieser Verbindungen in der Verschiedenheit der allotropischen Zustände des in ihnen vorhandenen Sauerstoffes.

das so behandelte Terpentinöl durch Papier geseihet, so läuft es vollkommen klar und braunroth gefärbt durch das Filtrum und bleibt auf diesem eine rothgelbe Materie zurück, welche sich als ein Gemeng von PbO_2 und PbO verhält. Aus dem filtrirten Terpentinöl setzt sich im Laufe von 24 Stunden eine rothgelbe Substanz ab, ebenfalls aus PbO_2 und PbO bestehend, und erscheint nun die Flüssigkeit nur noch blassgelb gefärbt, was von Spuren gelösten Bleisuperoxides herrührt.

Kaum habe ich nöthig zu bemerken, dass das durch PbO_2 braunroth gefärbte Terpentinöl eine oxidirende Flüssigkeit ist, welche z. B. die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut. Wässrige schweflichte oder arsenigte Säure entfärben das Oel augenblicklich unter Bildung von schwefel- oder arsensaurem Bleioxid. Wird die aus dem braunrothen Terpentinöle freiwillig ausgeschiedene rothgelbe Substanz mittelst Weingeist von dem anhaftenden Oele befreit und dann mit reiner verdünnter Salpetersäure behandelt, so erhält man als Rückstand Bleisuperoxid und gelöstes Bleioxidnitrat. Dieselbe rothgelbe Substanz löst sich in conzentrirter Essigsäure auf und liefert damit eine Flüssigkeit, welche sich wie die Mennigelösung verhält, das heisst eminent oxidirende Eigenschaften besitzt, und aus welcher sich allmählig selbst in der Kälte Bleisuperoxid abscheidet.

Hieraus folgt, dass die besagte rothgelbe Substanz PbO_2 und PbO enthält, und aus diesen Thatsachen erhellt, dass der im ozonisirten Terpentinöl enthaltene active Sauerstoff mit einem Theile des im Bleiessig vorhandenen PbO zu PbO_2 sich verbindet und letzteres ebenfalls basisches Oxid aus der Salzlösung mit sich fortreisst.

Wendet man ein sehr stark ozonisirtes Terpentinöl an, ein solches z. B., das 5 % $\overset{o}{O}$ enthält, und fügt man ihm

verhältnissmässig nur wenig Bleiessig zu, z. B. einige Tropfen auf zwei oder drei Gramme des Oeles, so färbt sich das Gemeng gar nicht, wie lange man es auch schütteln mag. Bei Anwendung von etwas mehr Bleiessig kommt beim Schütteln zwar eine schwache gelbe Färbung zum Vorschein, welche aber bald wieder verschwindet. Den Bleiessig in noch grösserer Menge angewendet, z. B. ein Volumen desselben auf zwei Raumtheile ozonisirten Oeles, erhält man das weiter oben erwähnte Ergebniss: starke Färbung des Gemisches u. s. w. In welchem Verhältniss man aber auch Bleiessig und ozonisirtes Terpentinöl mit einander zusammen schütteln mag, nie wird oxidfreies Bleisuperoxid erhalten, so wenig als mit Wasserstoffsuperoxid, eine Thatsache, welche in nachstehenden Angaben ihre Erklärung finden wird.

Das ozonisirte Terpentinöl gleich dem Wasserstoffsuperoxid hat das Vermögen, das Bleisuperoxid in das basische Oxid zurückzuführen und indem es diese reducirende Wirkung hervorbringt, selbst seinen activen Sauerstoff zu verlieren, und der zwischen beiden $\overset{o}{O}$-haltigen Flüssigkeiten bestehende Unterschied zeigt sich nur darin, dass das ozonisirte Terpentinöl in der angegebenen Beziehung weniger kräftig wirkt, als das Wasserstoffsuperoxid.

Wird wenig Bleisuperoxid mit verhältnissmässig viel ozonisirtem Terpentinöl zusammengebracht, jedoch so, dass diese Flüssigkeit noch eine deutlich braune Färbung zeigt, so verschwindet letztere beim Schütteln nach und nach unter Bildung von Bleioxid, was nicht geschieht, wenn man zu diesem Versuche sauerstofffreies Terpentinöl anwendet, woraus allein schon erhellt, dass es nicht das Oel ist, welches dem PbO_2 die Hälfte seines Sauerstoffes entzieht, um sich entweder noch stärker zu ozonisiren oder sich eigentlich zu oxidiren. Sauerstofffreies Oel, welches ich mit PbO_2

senheit des Metalles nur langsam erfolgten, oder aus seinen chemischen Verbindungen frei macht.

Uebermangansäure oder Kalipermanganat. Färbt man verdünntes wässriges Ammoniak mittelst der einen oder andern der genannten Substanzen tiefroth, so vergehen in der Kälte mehrere Stunden bis die Uebermangansäure völlig zersetzt ist, d. h. das Gemisch seine rothe Färbung verloren hat, während dasselbe, wenn mit einer gehörigen Menge Platinmohres geschüttelt, beinahe augenblicklich entfärbt wird unter Ausscheidung von Mangansuperoxidhydrat und Bildung eines Nitrites: des salpetrichtsauren Kalis bei Anwendung von Kalipermanganat, des salpetrichtsauren Ammoniakes bei Anwendung von wässriger Uebermangansäure und überschüssigem Ammoniak. In einer frühern Mittheilung ist bereits erwähnt worden, dass die Uebermangansäure oder deren lösliche Salze für sich allein mit wässrigem Ammoniak Nitrit bilden, rasch in der Wärme, langsam in der Kälte.

Beifügen will ich hier noch, dass durch Uebermangansäure oder Kalipermanganat gerötheter Weingeist in der Kälte nur allmählig sich entfärbt, sehr rasch aber beim Schütteln mit Platinmohr.

Chromsäure. Eine conzentrirte Lösung dieser Säure vermag schon für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden und daher den mit diesem Salze versetzten Stärkekleister sofort zu bläuen. Diese Wirkung erfolgt jedoch nicht mehr augenblicklich, falls die Säurelösung einen gewissen Grad von Verdünnung hat, und findet um so langsamer statt, je ärmer die Lösung an Säure ist. Ein Raumtheil verdünnten Jodkaliumkleisters (aus einem Theil Jodkaliums, zehn Theilen Stärke und tausend Theilen Wassers bestehend), mit einem Raumtheile hundertfach verdünnter Chromsäure vermischt, bläut sich beinahe noch augenblicklich, mit zweihundertfach verdünn-

Oxidation des Oeles: zur Kohlensäure und Harzbildung u. s. w. dient.

Wie es sich aber auch damit verhalten mag, sicher ist jetzt schon, dass unter dem Berührungseinflusse des Bleisuperoxides der mit dem Terpentinöle vergesellschaftete ozonisirte Sauerstoff als solcher verschwindet und das Bleisuperoxid ebenfalls sein $\overset{o}{O}$ verliert, indem PbO_2 zu PbO reducirt wird, eine Thatsache, welche nach meinem Dafürhalten eine nicht ganz geringe theoretische Wichtigkeit hat und einen neuen merkwürdigen Fall von katalytischer Thätigkeit liefert.

Um die mittelst Wasserstoffsuperoxides oder ozonisirten Terpentinöles bewerkstelligte Zurückführung von PbO_2 auf PbO in bequemer und augenfälliger Weise zu zeigen, bediene ich mich eines Reagenspapieres, welches kleine Mengen Bleisuperoxides enthält, aber dadurch doch noch deutlich gefärbt ist. Die Bereitungsweise dieses Papieres ist folgende: Zwei Raumtheile Terpentinöles von 3% $\overset{o}{O}$-Gehalt werden mit einem Raumtheil Bleiessigs so lange zusammen geschüttelt, bis das Gemeng stark rothgelb gefärbt erscheint; ich filtrire dann das PbO_2-haltig gewordene und braunroth gefärbte Terpentinöl, tränke mit demselben Streifen Filtrir- oder ungeleimten Postpapieres und lasse diese in der Luft trocknen.

Uebergiesst man kleine auf Uhrgläser gelegte Stücke dieses gefärbten Papieres mit Wasserstoffsuperoxid oder ozonisirtem Terpentinöle, so bleichen sie sich aus, schneller oder langsamer, je nach der Conzentration des Wasserstoffsuperoxides oder dem $\overset{o}{O}$-Gehalt des Terpentinöles. Nach dem Gesagten versteht es sich von selbst, dass das durch gelöstes PbO_2 braunroth gefärbte Terpentinöl sich ebenfalls mittelst Wasserstoffsuperoxides oder stark ozonisirten

Terpentinöles entfärben lässt, falls diese Flüssigkeiten in gehöriger Menge dem braunrothen Oele beigefügt werden.

Die oben erwähnte Thatsache, dass ozonisirtes Terpentinöl mit wenig Bleiessig geschüttelt sich nicht färbt, d. h. anscheinend kein Bleisuperoxid erzeugt, hat meinem Dafürhalten nach einfach darin seinen Grund, dass das wenige unter diesen Umständen entstehende PbO_2 durch das reichlich vorhandene und stark ozonisirte Terpentinöl eben so schnell wieder katalytisch zersetzt als gebildet wird, wesshalb es das Aussehen hat, als ob Bleiessig und ozonisirtes Oel gar nicht auf einander einwirkten. Dass diess aber dennoch geschieht, ergibt sich aus dem $\overset{o}{O}$-Gehalte des so behandelten Terpentinöles. Das Oel, von welchem ein Gramm 330 Gramme der titrirten Indigolösung zu zerstören vermochte, entbläuete nur noch 240 Gramme, nachdem ihm nach und nach ein Viertel seines Volumens Bleiessig so allmählig zugefügt worden war, dass das Gemeng niemals sich gelb färbte. Hieraus erhellt, dass unter diesen Umständen das ozonisirte Terpentinöl beinahe ein Procent seines $\overset{o}{O}$-Gehaltes verloren.

Die schon vor Jahren von mir ermittelte Thatsache, dass unter dem Berührungseinflusse einer Reihe sehr verschiedenartiger Substanzen $\overset{o}{O}$ in O übergeführt werde und namentlich auch das Bleisuperoxid durch seine desoxidirende Wirksamkeit sich auszeichne, liess mich vermuthen, dass zwischen dem freien ozonisirten Sauerstoff und PbO_2 eben so gut, wie zwischen HO_2 und PbO_2 eine gegenseitige Wirkung statt finde, d. h. dass das freie $\overset{o}{O}$ und das $\overset{o}{O}$ von $PbO + \overset{o}{O}$ sich wie das $\overset{o}{O}$ von $HO + \overset{o}{O}$ und $PbO + \overset{o}{O}$ gegenseitig in O überführen, was die Reduction des Bleisuperoxides zu PbO nach sich ziehen müsste.

Vermöchten wir grössere Mengen ozonisirten Sauer-

stoffes darzustellen, was bis jetzt leider immer noch nicht der Fall ist, so liesse sich die Richtigkeit dieser Vermuthung leicht so ermitteln, dass wir freies $\overset{o}{O}$, über PbO_2 leitend, desozonisirten und sähen, ob unter diesen Umständen das Bleisuperoxid zu basischem Oxid reducirt würde. Wäre diess der Fall, so folgte hieraus, dass wie das Wasserstoffsuperoxid, so auch der freie ozonisirte Sauerstoff das Bleisuperoxid zu katalytisiren, d. h. aus letzterem gewöhnlichen Sauerstoff zu entbinden vermöge. Obgleich dieser entscheidende Versuch dermalen noch nicht angestellt werden kann, so habe ich doch einen thatsächlichen Grund, welcher es mir wahrscheinlich macht, dass freies $\overset{o}{O}$, indem es selbst in O verwandelt wird, auch das Bleisuperoxid in basisches Oxid überführe.

Es ist weiter oben erwähnt worden, dass das durch Bleisuperoxid gefärbte Papier durch Wasserstoffsuperoxid oder ozonisirtes Terpentinöl gebleicht werde, in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Ueberführung von PbO_2 in PbO. Wird nun ein derartiger Papierstreifen in möglichst stark ozonisirter Luft aufgehangen, so bleicht er sich allmählig eben so vollkommen aus, als ob derselbe der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides oder ozonisirten Terpentinöles ausgesetzt worden wäre, aus welcher Thatsache ich zu vermuthen geneigt bin, dass das PbO_2 des Papieres durch den freien ozonisirten Sauerstoff zu PbO reducirt worden sei.

Die Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff mit Bleioxidhydrat oder Bleiessig Bleisuperoxid erzeugt, scheint im Widerspruch zu stehen mit der Vermuthung, gemäss welcher PbO_2 durch ozonisirten Sauerstoff zu PbO reducirt würde. Es tritt jedoch der gleiche Widerspruch auch auf in dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxides oder ozonisirten Terpentinöles zum Bleiessig und Bleisuperoxid: die

beiden $\overset{o}{O}$-haltigen Flüssigkeiten oxidiren einen Theil der Basis des Bleiessigs zu Superoxid, reduciren aber auch PbO_2 zu PbO.

Derartige scheinbar sich widersprechende chemische Erscheinungen kommen jedoch nicht selten vor, wie z. B. das Verhalten des Eisens zum Wasser und des Eisenoxides zum Wasserstoff, oder dasjenige des Chlores zum Wasser und zur Untersalpetersäure, und der Chlorwasserstoffsäure zur Salpetersäure. Eisen zersetzt Wasser unter Entbindung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxid, und Wasserstoff reducirt Eisenoxid unter Bildung von Wasser. Wässriges Chlor und Untersalpetersäure setzen sich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure um, und conzentrirte Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in Chlor, Untersalpetersäure und Wasser. Die Chemiker pflegen derartige Umkehrungen der Affinitätserscheinungen dem Massenverhältniss der auf einander wirkenden Stoffe zuzuschreiben, und es scheint in der That, dass es auch in den vorhin erwähnten Fällen der Masseneinfluss zunächst ist, welcher so entgegengesetzte chemische Ergebnisse veranlasst.

Zu den räthselhaftesten Erscheinungen der Chemie gehört jedoch die Zersetzung, welche die mit einander in Berührung gesetzten Superoxide des Wasserstoffes und des Bleies oder Mangans erleiden. Wie kommt es, muss man fragen, dass unter diesen Umständen der thätige Sauerstoff beider Verbindungen in den unthätigen Zustand übergeführt und eben desshalb in Freiheit gesetzt wird? Wie kommt es ferner, dass, wie ich vermuthe, auch der freie ozonisirte Sauerstoff und das im Bleisuperoxid vorhandene $\overset{o}{O}$ sich gegenseitig desozonisiren? Ich fürchte, die heutige theoretische Chemie vermöge es nicht, diese Fragen irgendwie genügend zu beantworten, und es kann desshalb auch mir nicht in den Sinn kommen, über die in Rede stehenden

Erscheinungen eine Erklärung geben zu wollen. Nach meinem Dafürhalten zeigen uns diese räthselhaften Thatsachen ein chemisches Fundamentalphänomen, welches, einmal auch nur seiner nächsten Ursache nach verstanden, kaum fehlen dürfte, unsere Kenntniss über die Natur des Sauerstoffes und seiner verschiedenen allotropischen Zustände wesentlich zu erweitern.

Es sei mir schliesslich gestattet eine Vermuthung zu äussern, welcher die eben berührte katalytische Erscheinung Raum zu geben scheint und die ich schon längst hege, ohne ihr aber noch einen besondern Werth beilegen zu wollen. Ist doch ohne Vermuthung ein erfolgreiches Forschen auf irgend einem Gebiete der Natur unmöglich.

Dass eine Anzahl für einfach gehaltener Körper in mehreren allotropen Zuständen zu existiren vermag, ist ein Erfahrungssatz, an dessen Wahrheit wohl Niemand mehr zweifelt, und was den Sauerstoff betrifft, so nehmen wir jetzt zwei solcher Modificationen an; es ist aber nicht unmöglich, dass es deren noch mehrere, z. B. drei gäbe. Nehmen wir an, es existiren zwei thätige Zustände dieses Elementes, welche Zustände so seien, dass sie sich zu einander wie entgegengesetzt algebraische Grössen oder wie die Glaselectricität zur Harzelectricität verhielten, nemlich so, dass diese zwei Sauerstoffarten zu gleichen Theilen zusammengebracht ihre entgegengesetzten Zustände gegenseitig aufhöben, d. h. zu gewöhnlichem Sauerstoff sich ausglichen.

Bezeichnete man die eine Art von Sauerstoff mit $\overset{0}{\oplus}$, die andere mit $\overset{0}{\ominus}$ und nähme man an, das Wasserstoffsuperoxid sei $= HO + \overset{0}{\oplus}$ und das Bleisuperoxid $= PbO + \overset{0}{\ominus}$ oder umgekehrt, so würde einer solchen Voraussetzung gemäss die nächste Ursache der gegenseitigen Katalyse dieser beiden Superoxide darin liegen, dass sich das $\overset{0}{\oplus}$ des Einen

mit dem $\overset{O}{\ominus}$ des Andern zu O ausgliche, welches als solches weder mit HO noch mit PbO verbunden bleiben könnte und desshalb vom Wasser und Bleioxid sich abscheiden müsste, wie es in der Wirklichkeit auch geschieht. Nach dieser Hypothese würde es somit drei Arten von Sauerstoff geben: einen positiv-activen, einen negativ-activen und einen indifferenten, und dürfte der letztere eben so wenig für den eigentlichen chemischen Gegensatz des thätigen Sauerstoffes angesehen werden, als der null-electrische Zustand der Körper für den Gegensatz des positiv-electrischen oder negativ-electrischen Zustandes zu nehmen ist.

Wodurch derartige verschiedene Zustände des Sauerstoffes bedingt würden, lässt sich freilich dermalen noch eben so wenig einsehen, als wir den nächsten Grund der Gegensätzlichkeit der beiden Electricitäten anzugeben vermögen; worauf aber auch immer derartige chemische Gegensätze beruhen möchten, gewiss ist, dass die Entdeckung ihres Bestehens von sehr grosser theoretischer Bedeutung wäre.

Schliesslich erlaube ich mir noch zu bemerken, dass, wie auffallend und abentheuerlich auch die oben erwähnte Hypothese klingen mag, wir doch schon eine Materie kennen, welche nicht minder sonderbare Zustände zeigt als die sind, welche meine Hypothese beim Sauerstoff für möglich hält. Die beiden Säuren, aus deren Vereinigung, nach den schönen Untersuchungen Pasteurs, die Traubensäure entspringt, stehen in einem krystallographisch-optisch polaren Verhältniss zu einander, obwohl sie stofflich gleich sind und natürlich auch die aus ihrer Verbindung entstehende Säure ihnen isomer ist. Wenn nun aber eine und ebendieselbe zusammengesetzte Materie solche gegensätzliche Zustände anzunehmen vermag, warum sollte nicht auch ein einfacher Körper, wie z. B. der Sauerstoff, diese Fähigkeit besitzen können?

Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides und der Uebermangansäure zum Ammoniak.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 17. März 1858.)

Das Ammoniak, in so vielen Beziehungen eine der merkwürdigsten und räthselhaftesten Substanzen der unorganischen Chemie, scheint mir ein ganz besonderes Interesse darzubieten durch den Zustand, in welchem seine beiden Bestandtheile, namentlich aber der Wasserstoff sich befinden, welcher, obwohl schon an Stickstoff gebunden, doch durchschnittlich eine viel grössere Neigung zur chemischen Vergesellschaftung zeigt, als diess der freie Wasserstoff thut. Man könnte desshalb den Wasserstoff des Ammoniakes activ nennen im Gegensatz zu dem ungebundenen, der gegen eine Anzahl von Stoffen sich indifferent verhält, mit welchen unter sonst gleichen Umständen der im Ammoniak enthaltene Wasserstoff sich bereitwilligst verbindet.

In dieser Beziehung ist namentlich sein Verhalten zum ozonisirten Sauerstoff hervorzuheben, welcher bei gewöhnlicher Temperatur so wenig als O mit dem freien Wasserstoff eine Verbindung eingeht, wohl aber mit dem Wasserstoff des Ammoniakes, welchen er zu Wasser, gleichzeitig aber auch den Stickstoff zu Salpetersäure oxidirt.

Unlängst habe ich eine Reihe von Thatsachen ermittelt, die zeigen, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins, Kupfers u. s. w. der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt wird beide Bestandtheile des Ammoniakes zu oxidiren, und zwar den Stickstoff zu salpetrichter Säure. Es schien mir desshalb wahrscheinlich, dass in manchen Fällen auch der gebundene active Sauerstoff ähnlich auf die Ammoniakbestandtheile einwirke, und nachstehende Angaben werden die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel stellen.

Wasserstoffsuperoxid. Lässt man ein Gemisch von verdünntem Wasserstoffsuperoxid, und wässrigem Ammoniak einige Zeit zusammen stehen, so enthält dasselbe salpetrichtsaures Ammoniak, wie man sich hievon durch eine Reihe Reactionen überzeugen kann, am bequemsten mittelst angesäuerten (durch SO_3) jodkaliumhaltigen Stärkekleisters, welcher bekanntlich durch Nitrite augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird.

Uebermangansäure. Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass diese Säure sowohl im freien als gebundenen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffes bereitwilligst an eine grosse Zahl oxidirbarer Substanzen abgibt und je nach Umständen zu Superoxid, Oxid oder Oxidul reducirt wird. Auch das Ammoniak erleidet durch die Uebermangansäure eine Oxidation, und zwar nicht nur der Wasserstoff derselben, wie bisher angenommen worden, sondern auch ein Theil seines Stickstoffes, welcher zu salpetrichter Säure oxidirt wird. Fügt man im Ueberschuss Ammoniak zu wässriger Uebermangansäure, so scheidet sich aus dem Gemisch allmählig braunes Mangansuperoxidhydrat aus und ist bei gewöhnlicher Temperatur die Säure im Laufe von 4—6 Stunden gänzlich zersetzt, in der Siedhitze in wenigen Minuten, wie daran erkannt wird, dass das Gemisch filtrirt eine farblose Flüssigkeit liefert. Letztere mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert, färbt den Jodkaliumkleister auf das Tiefste blau und bringt überhaupt alle die bekannten Reactionen eines Nitrites hervor, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniakes zu salpetrichter Säure oxidirt wird.

Auf eine ganz gleiche Weise verhält sich auch eine wässrige Lösung des übermangansauren Kalis zum Ammoniak; bei gewöhnlicher Temperatur ist nach einigen Stunden die Uebermangansäure zersetzt und erhält man eine

Flüssigkeit, welche salpetrichtsaures Kali enthält, wie man schon aus der tiefen Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters ersieht, welche die vom Mangansuperoxid abfiltrirte Flüssigkoit verursacht. Der Rückstand, den letztere beim Abdampfen lässt, entbindet mit Schwefelsäure übergossen rothbraune Dämpfe, färbt Eisenvitriollösung braun und zerstört die mit etwas Schwefelsäure versetzte Indigolösung.

Die erwähnten Thatsachen zeigen, dass drei Sauerstoffequivalente der Uebermangansäure oder ein Sauerstoffequivalent des Wasserstoffsuperoxides die beiden Bestandtheile des Ammoniakes zu oxidiren vermögen, und dieselben somit gegen diese Verbindung wie der gewöhnliche unter den Berührungseinfluss des Platins oder Kupfers gestellte Sauerstoff sich verhalten.

Ueber den Einfluss des Platins auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 19. Mai 1858.)

Bis jetzt ist meines Wissens hauptsächlich nur der Einfluss untersucht worden, welchen das Platin auf die chemische Thätigkeit des freien gewöhnlichen Sauerstoffes ausübt, und das Meiste, was wir hierüber wissen, verdanken wir den Untersuchungen Davy's, vorzugsweise aber den schönen Arbeiten des verstorbenen Döbereiners. Ich habe in der neuesten Zeit einige Thatsachen ermittelt, welche zeigen, dass das Platin in manchen Fällen auch auf den chemisch gebundenen Sauerstoff in der Weise einwirkt, dass es letztern entweder zu raschen Oxidationswirkungen bestimmt, welche unter sonst gleichen Umständen bei Abwe-

Oxidation den Sauerstoff der besagten Säuren zur chemischen Thätigkeit anregen, und dass diese ihre eigene Oxidation eben so gut als diejenige des Kaliums, des Jodmetalles oder des Indigoblaues nur die Folge einer diesen Reactionen vorausgegangenen Einwirkung des Eisens oder seiner Oxidulsalze wäre.

---

ter Säure in etwa zwei Minuten, und mit fünfhundertfach verdünnter in etwa einer halben Stunde; führt man aber in letzteres Gemeng Platinmohr ein, so erfolgt augenblickliche tiefste Bläuung.

Jodsäure. Die durch Indigotinctur gebläuete wässrige Lösung der Jodsäure entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Schütteln mit einer gehörigen Menge von Platinmohr aber beinahe augenblicklich, d. h. gerade so, als ob sie bis zum Sieden erhitzt worden wäre. In schwefelsäurehaltigem Wasser gelöstes Kalijodat wirkt in der Kälte ebenfalls nur allmählig zerstörend auf die damit vermischte Indigotinctur ein, thut diess aber unter dem Berührungseinflusse des Platinmohres sehr rasch.

Chlorsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur zerstört die verdünnte chlorfreie Säure die damit vermischte Indigolösung nur äusserst langsam, sehr rasch dagegen beim Schütteln mit Platinmohr. Kalichloratlösung mit etwas Schwefelsäure versetzt und durch Indigotinctur gebläut, ist bei gewöhnlicher Temperatur nach tagelangem Zusammenstehen noch nicht entfärbt, während sie unter dem Einflusse des Platinmohres sich sofort entbläut. Alles Uebrige sonst gleich verhält sich die Ueberchlorsäure und das Kaliperchlorat wie die Chlorsäure und das Kalichlorat, mit dem Unterschiede jedoch, dass jene unter dem Einflusse des Platins etwas langsamer als diese wirken.

Bromsäure. Mit wässriger Bromsäure habe ich keine Versuche angestellt. Die schwefelsäurehaltige Kalibromatlösung entbläut nach meinen Erfahrungen die damit vermischte Indigotinctur in der Kälte zwar auch nicht augenblicklich, doch bewirkt sie die Zerstörung des Farbstoffes ungleich rascher, als diess die Jodate, Chlorate oder deren verdünnte Säuren thun. Bei Anwesenheit von Platinmohr erfolgt die Entbläuung augenblicklich.

Weitere Untersuchungen werden ohne Zweifel zeigen,

dass es noch andere als die erwähnten Sauerstoffverbindungen gibt, auf welche das Platin in ähnlicher Weise wie auf die Uebermangansäure, Chromsäure, Jodsäure u. s. w. einwirkt, d. h. welche so beschaffen sind, dass ein Theil ihres Sauerstoffes unter dem Berührungseinflusse des genannten Metalles viel rascher auf andere mit ihnen in Berührung gesetzte oxidirbare Materien übergeführt wird, als diess bei Abwesenheit des Platins geschehen würde, wenn auch alle übrigen Umstände: Temperatur, Verdünnungsgrad u. s. w. sonst gleich wären.

Salpetersäure. Bekanntlich lässt sich nicht allzu conzentrirte Salpetersäure bis zum Sieden erhitzen und destilliren, ohne auch nur spurenweise in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zu verfallen; unter dem Einflusse des Platins verhält sich diess aber anders, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Da bei den zu erwähnenden Versuchen bisweilen nur sehr kleine Mengen von Untersalpetersäure zum Vorschein kommen, so will ich vorerst bemerken, dass die beste Art, deren Anwesenheit in der Salpetersäure zu ermitteln, folgende ist. Man versetzt die auf NO_4 zu prüfende Säure mit ihrem mehrfachen Volumen Wassers und giesst sie in verdünnten Jodkaliumkleister; ist die Salpetersäure gänzlich frei von NO_4, so bleibt das Gemisch völlig farblos, während dasselbe im entgegengesetzten Falle sich augenblicklich bläut, und zwar schon sehr stark selbst bei nur äusserst kleinen Mengen vorhandener Untersalpetersäure. Versteht sich von selbst, dass das angewendete Jodkalium vollkommen frei von Jodat sein muss.

Erhitzt man chemisch reine Salpetersäure (völlig frei von NO_4) von 1,35 in einer Retorte bis zum Sieden und destillirt man einen Theil derselben über, so lässt sich in dieser eben so wenig als in der rückständigen Säure auch nur die kleinste Spur von Untersalpetersäure mittelst des erwähnten Reagens nachweisen, zum Beweise, dass bei ih-

rem Siedpunct eine solche Salpetersäure auch nicht einmal spurenweise in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt wird!

Führt man aber in die gleiche Säure eine merkliche Menge Platinmohres ein, dieselbe bis zum Sieden erhitzend, so treten bald in der Retorte schon für das Auge deutlich bemerkbare Dämpfe von Untersalpetersäure auf und wird unter diesen Umständen eine Säure überdestillirt, welche mit Wasser verdünnt den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut.

Sonst alles Uebrige gleich, zersetzt sich die Salpetersäure um so reichlicher, je conzentrirter sie ist, so dass z. B. aus einer Säure von 1,45 in der Siedhitze mehr NO_4 entbunden wird, als aus einer Säure von 1,35. Lässt man Salpetersäure von 1,48, welche keine Spur von NO_4 enthält, in völliger Dunkelheit und bei 0° etwa zwölf Stunden lang mit einer merklichen Menge Platinmohres zusammenstehen, so werden in ihr schon nachweisbare Mengen von NO_4 angetroffen, wie die tiefe Bläuung des Jodkaliumkleisters zeigt, welche diese mit Wasser gehörig verdünnte Säure verursacht; wobei noch zu bemerken ist, dass diese Mengen um so grösser werden, je höher die Temperatur ist, der man die mit Platinmohr in Berührung stehende Säure aussetzt.

Wird chemisch reiner Kalisalpeter mit der drei- oder vierfachen Menge reinen Vitriolöles erhitzt, bis sich das Salz vollständig gelöst hat und die flüssige Masse anfängt zu sieden, so enthalten die sich entwickelnden Säuredämpfe so wenig NO_4, dass sie farblos erscheinen; führt man aber unter diesen Umständen Platinmohr in die Flüssigkeit ein, so findet ein heftiges Aufschäumen statt unter Entbindung ziemlich reichlicher rothbrauner Dämpfe.

Da das Platin, wie in vielen Fällen, so namentlich auch mit Bezug auf die Salpetersäure ähnlich der Wärme wirkt und diese Wirksamkeit, alles Uebrige sonst gleich, um so

grösser wird, je geringer der Wassergehalt der Säure ist, so lässt sich vermuthen, dass der Platinmohr schon bei gewöhnlicher Temperatur die wasserfreie Salpetersäure mit Heftigkeit in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerlegen, d. h. die Verpuffung derselben verursachen würde.

Jodsäure. Eine schon ziemlich conzentrirte wässrige Lösung dieser Säure kann bekanntlich bis zum Sieden erhitzt werden, ohne auch nur spurenweise in Jod und Sauerstoff zu zerfallen. Anders bei Anwesenheit von Platin. Erhitzt man eine solche Säurelösung in einem Probegläschen mit Platinmohr bis zum Sieden, so findet allerdings in einem sehr schwachen, doch aber noch nachweisbaren Grade eine Zersetzung der Jodsäure statt, wie diess schon der Geruch nach Jod andeutet, auf das Zweifelloseste aber an der Bläuung eines mit Stärkekleister getränkten und in das Versuchsglas gehaltenen Papierstreifens erkannt wird. Schwefelsäurehaltige Kalijodatlösung lässt sich ebenfalls bis zum Sieden erhitzen, ohne dass hierbei eine Spur von Jod frei würde; was jedoch sofort bei Einführung von Platinmohr geschieht, wie diess die Färbung eines mit Stärkekleister behafteten Papierstreifens zeigt, den man in die aus der siedenden Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe hält.

Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass das Guajak für das Jod wenigstens eben so empfindlich ist, als die Stärke, wie daraus erhellt, dass mit frischer Guajaktinctur getränkte Papierstreifen schon durch die allerschwächsten Joddämpfe eben so rasch gebläut werden, als die von Stärkekleister durchdrungenen. Man kann daher in den letzterwähnten Versuchen zur Nachweisung entbundenen Jodes auch besagtes Harz anwenden, da unter diesen Umständen die Färbung des Guajaks nur durch Jod bewerkstelligt wird.

Uebermangansäure. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Salpetersäure schon in der Kälte allmählig

die Zersetzung des in ihr gelösten Kalipermanganates bewerkstelligt und hierbei die Säure dieses Salzes in Mangansuperoxid und Sauerstoff zerfällt. Färbt man kalte Salpetersäure von 1,35 mittelst übermangansauren Kalis tief roth, so erscheint sie erst nach einigen Stunden wieder farblos und hat sich braunes Mangansuperoxidhydrat ausgeschieden; wird aber die rothe Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge Platinmohres geschüttelt, so erfolgt deren Entfärbung (Zersetzung der Uebermangansäure) beinahe augenblicklich. Bei erhöheter Temperatur entfärbt sich die durch das Permanganat geröthete Säure für sich allein eben so rasch, als diess beim Schütteln mit Platinmohr in der Kälte geschieht.

Was nun die Fähigkeit des Platins betrifft, in den oben angeführten Fällen die chemische Thätigkeit des chemisch gebundenen Sauerstoffes zu steigern, so hängt sie wahrscheinlich zusammen mit dem wohlbekannten Vermögen dieses Metalles, den freien gewöhnlichen Sauerstoff thätiger zu machen, als er es für sich allein ist. Haben aber diese beiden durch das Platin hervorgebrachten Wirkungen einerlei Ursache, so kann nach meinem Dafürhalten die Annahme, dass die erhöhete chemische Thätigkeit des freien gewöhnlichen Sauerstoffes auf einer durch das besagte Metall bewerkstelligten Verdichtung dieses Gases beruhe, kaum gegründet sein. Der in der Uebermangansäure, Chromsäure, Jodsäure, Chlorsäure u. s. w. enthaltene Sauerstoff, welcher gemäss den oben gemachten Angaben unter dem Berührungseinflusse des Platinmohres zu raschen Oxidationswirkungen bestimmt wird, bedarf der Verdichtung oder Entgasung nicht mehr: er ist ja in den vorhin genannten Säuren schon im verdichteten und nicht mehr im gasförmigen Zustande. Auch wird man kaum annehmen wollen, dass das Platin auf irgend eine physikalische Weise besagten Säuren erst Sauerstoff entziehe und dann denselben noch mehr

verdichte, um ihn nachher auf das Ammoniak, Indigoblau, Jodkalium u. s. w. überzutragen. Am allerunstatthaftesten dürfte aber die Annahme sein, dass das Platin auf Kosten der erwähnten sauerstoffhaltigen Verbindungen sich oxidire und das Oxid dieses Metalles das oxidirende Agens sei, in welcher Weise Herr de la Rive die Oxidationserscheinungen zu erklären sucht, die der gewöhnliche freie Sauerstoff unter der Mitwirkung des Platins so leicht zu verursachen im Stande ist.

Wie das Platin chemisch erregend sowohl auf den freien gewöhnlichen — als in gegebenen Fällen auch auf den gebundenen Sauerstoff einwirkt, lässt sich meines Bedünkens dermalen noch nicht einsehen; es ist aber für den Fortschritt der Wissenschaft sicherlich zuträglicher, sich unserer Unwissenheit über die Ursache von Erscheinungen klar bewusst zu sein, als über dieselben voreilige oder ungegründete Erklärungen aufzustellen; denn eben ein solches Bewusstsein stachelt zur weitern Erforschung der unerklärten Phänomen an und wird dadurch zur Mutter wirklichen Wissens.

Das zuletzt erwähnte Verhalten des Platins zur Salpetersäure, Jodsäure und Uebermangansäure scheint mir sehr ähnlich demjenigen des gleichen Metalles zum Wasserstoffsuperoxid zu sein: in allen diesen Fällen wird unter dem Berührungseinflusse des Platins chemisch gebundener Sauerstoff in Freiheit gesetzt, ohne dass das Metall stofflich sich irgend wie an diesen Zersetzungen betheiligte, wie einfach daraus erhellt, dass es nach vollbrachter chemischer Arbeit immer noch das ist, was es vorher gewesen. Es liegt desshalb auch die Vermuthung sehr nahe, dass alle die erwähnten Zersetzungserscheinungen durch die gleiche Ursache hervorgerufen werden.

Nach meinem Dafürhalten beruhen dieselben zunächst auf einer Zustandsveränderung (Allotropie) des in den be-

sagten Verbindungen enthaltenen ozonisirten Sauerstoffes: es wird $\overset{o}{O}$ in O übergeführt, welches O eben so wenig mit HO, als mit J, NO_4 oder MnO_2 verbunden bleiben kann, wesshalb das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff, die Salpetersäure in NO_4 und gewöhnlichen Sauerstoff u. s. w. zerfällt. Wie aber das Platin die Umwandlung des chemisch gebundenen $\overset{o}{O}$ in O bewerkstelliget, vermögen wir freilich dermalen eben so wenig zu sagen, als wir wissen, in welcher Weise die Wärme $\overset{o}{O}$ in O, oder die Electricität wie auch der Phosphor O in $\overset{o}{O}$ überführt.

Ueber den Einfluss des Eisens und seiner Oxidulsalze auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffes.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 19. Mai 1858.)

Chromsäure. Wie weiter oben bemerkt, bläut die fünfhundertfach mit Wasser verdünnte Chromsäure den zu gleichen Raumtheilen mit ihr vermischten und im Voranstehenden erwähnten verdünnten Jodkaliumkleister nur langsam, wohl aber augenblicklich beim Zusammenschütteln mit feinem Eisenpulver. Eben so wirksam verhalten sich die Oxidulsalzlösungen dieses Metalles, wie daraus erhellt, dass ein aus verdünnter Chromsäure und Jodkaliumkleister bestehendes Gemeng beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung sofort auf das Tiefste gebläut wird.

Da meinen frühern Mittheilungen gemäss die Blutkörperchen in manchen Fällen gerade so wie die Eisenoxidulsalze wirken, so erwartete ich, dass Jene wie Diese unser Gemeng ebenfalls und zwar augenblicklich bläuen würden.

Dem ist aber nicht so: die Blutkörperchen lassen das Gemisch nicht nur ungebläut, sondern, wenn in gehöriger Menge angewendet, verhindern es sogar, dass Platinmohr, Eisen oder Vitriollösung diese Wirkung hervorbringen. Wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, liegt der nächste Grund dieses auffallenden negativen Verhaltens in der ausserordentlich starken Neigung der Blutkörperchen, einen Theil des Sauerstoffes der selbst noch so stark verdünnten Chromsäure sich anzueignen, in Folge dessen sie (durch Oxidation) zerstört werden; wesshalb dieselben auch beim Vermischen mit der jodkaliumkleisterhaltigen Chromsäure sofort den übertragbaren Sauerstoff dieser Verbindung für sich allein in Beschlag nehmen, während dagegen die Eisenoxidulsalze einen Theil dieses Sauerstoffes dem Jodkalium überlassen. Es wirken mit andern Worten die Blutkörperchen rascher desoxidirend auf die verdünnte Chromsäure ein, als diess die Eisenoxidulsalze thun, aus welchem Grunde der übertragbare Sauerstoff von CrO_3 nicht zwischen Jenen und dem Jodkalium sich so theilen kann, wie diess zwischen den Eisenoxidulsalzen und KJ geschieht, wesshalb sich auch aus Letzterem bei Anwendung von Blutkörperchen kein Jod abscheidet.

Chlorsäure. Verdünnte reine (frei von Chlor) Chlorsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zerstörend auf die Indigolösung ein, schüttelt man aber diese durch Indigotinctur gefärbte Säure mit Eisenfeile oder fügt man derselben einige Tropfen Eisenvitriollösung zu, so erfolgt die Entbläuung der Flüssigkeit beinahe augenblicklich.

Verdünnter Jodkaliumkleister wird durch die verdünnte
(ure nicht gebläut, wohl aber sofort unter dem
e des n oder eines Eisenoxidul-

Verdünnter J leister lässt sich auch mit
felsäurehaltiger lichloratlösung vermischen, ohne

gebläut zu werden, wird aber das Gemeng mit Eisenfeile geschüttelt oder mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung versetzt, so erfolgt augenblicklich eine tiefe Bläuung. Ueberchlorsäure und Perchlorate verhalten sich wie die Chlorsäure und Chlorate, es wirken jedoch Jene merklich langsamer als Diese.

Es lässt sich nun fragen, wesshalb bei Gegenwart von Eisen oder seiner Oxidulsalze die verdünnte Chromsäure auf das Jodkalium, oder die Chlorsäure auf das gelöste Indigoblau rascher oxidirend einwirke, als diess bei Abwesenheit der besagten Substanzen geschieht. Da das genannte Metall wie auch dessen Oxidulsalze sehr begierig sind Sauerstoff aufzunehmen, so möchte man geneigt sein zu vermuthen, dass das in Oxidation begriffene Eisen oder Oxidulsalz es sei, welches auch die metallische Grundlage des Jodkaliums oder des Indigoblau bestimme, einen Theil des in der Chromsäure oder Chlorsäure enthaltenen Sauerstoffes sich anzueignen, dass wir somit in den fraglichen Wirkungen Fälle von Uebertragung der chemischen Thätigkeit eines Körpers auf einen andern hätten. Die Thatsache jedoch, dass der Platinmohr das Gemisch von verdünnter Chromsäure und Jodkaliumkleister eben so gut bläut oder die durch Indigolösung gebläuete Chlorsäure entfärbt, als diess das Eisen oder dessen Oxidulsalze thun, scheint es mir noch zweifelhaft zu machen, dass in dem Oxidationsacte der letzt genannten Materien die nächste Ursache der besprochenen Wirkungen liege; denn wenn das Platin, ohne dabei selbst auch nur spurenweise oxidirt zu werden, die Chromsäure oder Chlorsäure bestimmen kann, rasch oxidirend auf das Jodkalium oder Indigoblau einzuwirken, so muss es wenigstens als möglich erscheinen, dass auch das Eisen und dessen Oxidulsalze nach Art des Platins wirken, d. h. unabhängig von ihrer eigenen

Oxidation den Sauerstoff der besagten Säuren zur chemischen Thätigkeit anregen, und dass diese ihre eigene Oxidation eben so gut als diejenige des Kaliums, des Jodmetalles oder des Indigoblaues nur die Folge einer diesen Reactionen vorausgegangenen Einwirkung des Eisens oder seiner Oxidulsalze wäre.

BOTANIK.

Ueber die Bestimmung des Vegetationsnullpunktes.

Von Fr. Burckhardt.

(Den 3. Febr. 1858.)

Für das Gedeihen einer jeden Pflanze, d. h. für das Durchlaufen des ganzen Vegetationsprocesses von der Aussaat an bis zur Fruchtreife ist die Wirkung einer gewissen Anzahl von Agentien nöthig, zunächst Wärme, Feuchtigkeit, Bodenbeschaffenheit, Licht. Erst wenn diese verschiedenen Agentien in einer bestimmten Weise zusammenwirken, kann eine gewisse Pflanze den ganzen Kreis ihrer vegetativen Thätigkeit in normaler Weise durchlaufen. In den verschiedenen Entwichlungsphasen wird wohl das eine oder andre Agens von grösserer Bedeutung sein; welchen Beitrag wir aber jedem in jeder Phase zuschreiben müssen, wissen wir nicht. Gewiss ist, dass wenigstens auf das Keimen das Licht den geringsten, Wärme und Feuchtigkeit den grössten Einfluss ausüben. Wir dürfen, wenigstens für eine grosse Menge von Pflanzen, das Letzte als allgemein gültig annehmen; mannigfache Erfahrungen der Pflanzengeographie reden dafür. Und da nun gerade diese beiden Agentien, Wärme und Feuchtigkeit, sich ohne grosse Schwierigkeit wenigstens mit hinreichender Genauigkeit bestimmen

und messen lassen, so lässt sich erwarten, dass das Wärme- und Feuchtigkeitsbedürfniss einer jeden Pflanze sich ohne besondere Mühe auf eine Zahl oder einen Zahlenausdruck werde zurückführen lassen, einen Ausdruck, welchen man den meteorologischen oder climatologischen Coefficienten der Pflanze nennen kann und genannt hat.

Wenn nun bisher noch von keiner Pflanze dieser Coefficient bestimmt worden ist, so lässt sich erwarten, dass die Bestimmung keineswegs so einfach ist, als sie zu sein scheint. Auch meine fortgesetzten Beobachtungen und Versuche haben mich eher mit Schwierigkeit und immer neuen Schwierigkeiten vertraut gemacht, als mit einem meteorologischen Coefficienten. Einiges aus denselben beehre ich mich, Ihnen heute mitzutheilen. Ich will Sie mit den langen und langwierigen Zahlenreihen, durch welche man allein zu Resultaten gelangen kann, verschonen, und nur den Weg angeben, auf welchem ich glaube zum Ziele zu gelangen, wenn ich mir dasselbe nicht so weit, sondern so nah als möglich stecke.

Alphons Decandolle hat in seiner Géographie botanique raisonnée (pg. 35 u. ff.) die Ansicht ausgesprochen, dass niedere Temperaturen, denen die Pflanzen ausgesetzt sind, ohne eine andere als eine retardierende Wirkung in Bezug auf den Vegetationsprocess seien, und dass also alle Temperaturen, welche unter einem ganz bestimmten Grade seien, weggelassen werden müssen, wenn man das richtige Wärmebedürfniss einer Pflanze erhalten will. Hienach hätte jede Pflanze ihren Vegetationsnullpunkt, d. h. eine Temperatur, von welcher an man die für die Pflanze nützliche Wärme rechnen muss. Dieser, man könnte sagen, specifische Nullpunkt muss durchaus nicht mit dem Nullpunkt unserer Skalen zusammenfallen, er kann bedeutend über, aber nicht bedeutend unter ihm sich befinden. Dieser Gedanke, zuerst wohl von Martins ausgesprochen, ist von

Decandolle des Weitern ausgeführt und mit zahlreichen Beispielen aus dem ungeheuren Material, das er bearbeitet hat, belegt worden. Es ist klar, dass man alsdann alle meteorologischen Tabellen nicht mehr auf die gewöhnliche Weise benützen darf, indem die Mittelzahlen ganz andere werden, wenn man zuvor alle Temperaturen unter einem gewissen Punkte, z. B. dem Nullpunkte unserer Skalen, weglässt, statt dieselben, wie es der Meteorologe thun muss, negativ in Rechnung zu bringen. Man ist daher seit einiger Zeit darüber einig geworden, dass meteorologische Jahresmittel für die Verbreitung der Pflanzen von untergeordnetem Einflusse sind und dass eher Isotheren, Linien gleicher Sommerwärme, die Verbreitung begrenzen. Da aber die Wärme nicht der einzige wirkende Factor ist, sondern die Feuchtigkeit auch eine bedeutende Wirkung ausübt, so wird die Grenze des Verbreitungsbezirkes nur in seltenen Fällen genau mit Isotheren zusammenfallen.

Durch Decandolle's Betrachtungen, welche namentlich die Verbreitung einer grossen Anzahl von Pflanzen beschlagen, wird nun die Existenz eines besonderen Vegetationsnullpunktes für jede besondere Pflanze sehr wahrscheinlich, ja er zeigt sogar, dass gewisse Erscheinungen der Pflanzenverbreitung gar nicht erklärt werden können, ohne die Annahme, dass niedere Temperaturen für die Pflanzenentwicklung nicht negativ, sondern gar nicht wirken.

Während die meteorologischen Mittel zweier Orte genau übereinstimmen können, darf man doch nicht glauben, dass die ganze für die Vegetation nützliche Wärme an beiden Orten dieselbe sei. Besonders auffallend zeigt sich diess in den polaren Gegenden. Wir erstaunen über die Berichte, dass in nördlichen Gegenden, in welchen oft schon wenige Fuss tief die Erde das ganze Jahr über gefroren bleibt, wo die Mitteltemperaturen selbst unter, ja weit unter dem Nullpunkte sind, doch noch eine ganz ansehnliche

Flora sich entwickelt, und können uns die Erscheinung nur daraus erklären, dass sich die Erdoberfläche und die Atmosphäre während der langen Sommertage bedeutend erwärmt und während der kurzen Nächte nur wenig abkühlt. Der Uebergang aus dem starren Tode des Winters in den durch das Grünen der Bäume sich ankündigenden Sommer ist auch in jenen Gegenden äusserst rasch, der Frühling, wenn man überhaupt von einem solchen reden kann, kurz. Sowie die Temperatur einen gewissen Grad überschritten hat, zeigt sich das Leben in der Vegetation, und es werden Pflanzen zur Reife gebracht, welche in einem gleichmässigen, etwa insularen Klima von bedeutend höherer Mitteltemperatur nie zum Keimen gekommen wären, weil hier die für die Pflanzen nützliche Wärme über dem Vegetationsnullpunkt zu gering ist. Ich erinnere, dass Hansteen im Juni 1844 in Jakutzk im Schatten eine Temperatur von 25° Réaumur fand, eine Temperatur, welche auch bei uns nicht mehr zu den gemässigten zählt, und dass man sich gegen die lästigen Schwärme stechender Mücken in jenen nordischen Gegenden eigens vorsehen muss. Und wenn wir die Temperaturcurven der fünftägigen Mittel für verschiedene Orte der Erde verfolgen, so erstaunen wir über die gewaltigen Differenzen, welche Jakutzk darbietet, verglichen mit denen von Madras. Denn während die fünftägige Mitteltemperatur für letzteren Ort zwischen + 18,7 und + 25,3 R. schwankt, also ein Intervall von 6,6° R. umfasst, sehen wir die Temperaturcurve der fünftägigen Mittel von Jakutzk zwischen — 34,8° und + 14° R. sich halten und also ein Intervall von 48,8° R. umfassen. So ist deshalb auch in Jakutzk die Wärmesumme über + 5° R. grösser, als auf dem Gipfel des Brockens, der doch auch noch eine ansehnliche Flora beherbergt. Wem das fünftägige Maximum von Jakutzk mit 14° R. nicht hoch genug vorkommt, der erinnere sich, dass dasselbe für Berlin nicht über 15,5° R. steigt.

Hermann Hoffmann (Witterung und Wachsthum, oder Grundzüge einer Pflanzenclimatologie, Leipzig 1857) greift A. Decandolle scharf an, indem ihm diese Annahme von Nullpunkten eine ziemlich willkührliche zu sein scheint, und wirft ihm dabei Fehler vor, die er nicht gemacht hat. Denn aus dem gleichzeitigen Vorkommen mehrerer Pflanzen an demselben Orte schliesst, so viel ich weiss, auch Decandolle nicht auf ein vollständig gleiches Wärmebedürfniss. Etwas Anderes ist es, dass Decandolle zwar aus den Verbreitungserscheinungen auf den Vegetationsnullpunkt Schlüsse zieht, nirgends aber einen solchen experimentell nachweist, wie man nach seinen weitgehenden Betrachtungen hätte erwarten dürfen. Er hat also den climatologischen Coefficient weder für eine Entwicklungsphase noch viel weniger für den ganzen Vegetationskreis einer Pflanze experimentell bestimmt. Dieses versucht H. Hoffmann und setzt zu dem Ende die Pflanzen allen möglichen Einflüssen zugleich aus, Sonnenschein, Regen, Wind, Licht, und glaubt, so allein den wahren Coefficienten finden zu können, der uns über die Verbreitung einer jeden Pflanze Aufschluss giebt. Ich muss bezweifeln, dass dieser Weg zum Ziele führe. Manche werthvolle Beobachtung wird dabei gemacht, mancher Zusammenhang besser verstanden, aber auf den Grund der Sache gelangt man doch nicht. Ich glaube, dass wir gerade den entgegengesetzten Weg einschlagen müssen, wir müssen die Agentien isolieren, so viel als möglich, d. h. bei gleicher Wärme die Wirkung verschiedener Feuchtigkeit, bei gleicher Feuchtigkeit die Wirkung verschiedener Wärme untersuchen; und wenn nöthig, Alles noch in verschiedenen Bodenarten. Denn so lange wir lauter variable Grössen in Rechnung bringen, haben wir kein bestimmtes Resultat zu erwarten.

Es bedarf schon langer Beobachtungsreihen, um nur der Keimung einer Pflanze zu folgen bei gleicher Feuch-

tigkeit, im zerstreuten Licht, in gleicher Erde bei verschiedenen Wärmegraden; was darf man also erwarten, wenn Alles mit einander veränderlich wird und wirkt? Und wenn Hoffmann behauptet, Treibhausbeobachtungen gestatten keinen Schluss auf die Erscheinungen, wie sie im freien Lande unter dem Einfluss der Atmosphärilien stattfinden, so ist das eben so unrichtig, wie wenn es dem Chemiker nicht gestattet wäre, aus dem Spiel der chemischen Kräfte, denen er in seinem Laboratorium nachgeht, Schlüsse auf die grosse, freie Natur zu ziehen. Es wird die Berechtigung des Experimentes auf einem Gebiete bestritten, wo mit der Beobachtung der Natur allein niemals bestimmte und klare Resultate erzielt werden können.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, einer oder mehreren Pflanzen durch die verschiedenen Phasen der Entwicklung zu folgen, allein die grosse Zeit in Anspruch nehmende Untersuchung wuchs mir bald über den Kopf. Die nöthige Zeit gebrach mir. Ich wurde daher immer weiter und weiter zurückgedrängt, bis ich endlich zu der nur winzig scheinenden Aufgabe geführt wurde, die Wärmemenge zu bestimmen, welche eine gewisse Pflanze zum Keimen nöthig hat. Die Wärmemenge will hier nichts anderes bedeuten als die Summe der täglichen Temperaturen von der Aussaat bis zum deutlichen Hervorbrechen der Cotyledonen. Ich würde mich eines grossen Fehlers schuldig machen, wollte ich geradewegs die Feuchtigkeit übergehen. An einer von mir gesäten Pflanze (Lepidium sativum, Kresse) habe ich darüber Folgendes beobachtet:

Eine bestimmte Anzahl Samenkörner wurden in zwei Töpfen gesät; dem einen goss ich täglich genau die doppelte Menge Wassers zu, während der andere die einfache erhielt. Die Temperaturen der obersten Erdschichten waren in beiden stets höchst annähernd dieselben, mit nur so Unterschieden bald zu Gunsten der einen, bald der

andern Saat, dass dieselben durchaus ohne Belang sind. Die Keimung geschah höchst gleichmässig in beiden Töpfen zugleich. Brachte ich in daneben stehendes Wasser zu gleicher Zeit Samen derselben Pflanze, so keimten auch diese zu derselben Zeit. Nahm ich Samen, welche im Wasser aufgeweicht waren, heraus und legte sie in die feuchte Erde, so wurde die Keimung in keiner Weise unterbrochen oder verändert. Es scheint mir also daraus hervorzugehen, dass wenigstens für diese Pflanze der grössere oder geringere Grad von Feuchtigkeit ohne besonders starken Einfluss ist, vorausgesetzt, dass eine hinreichende Feuchtigkeit vorhanden ist. Statt also in der Folge die Wassermenge jedesmal genau zu bestimmen, goss ich stets so viel Wasser hinzu, dass die Erde nie trocken wurde.

Die fünf Thermometer, deren ich mich zu meinen Untersuchungen bediente, sind alle aus derselben Hand (Fastré), höchst empfindlich, und genau übereinstimmend. Zwei sind in ganze Grade eingetheilt, wobei leicht Fünftel geschätzt werden können, zwei in Fünftelsgrade und eines in Zehntelsgrade, alles Grade der hundertheiligen Skala. Für die meisten Saaten wurden die Temperaturen 3 mal des Tages abgelesen, nämlich um 7 Uhr Morgens, 2 Uhr Nachmittags und 9 Uhr Abends, Zeiten, welche für mich am geschicktesten waren und für die Richtigkeit der Resultate wohl auch geeignet sein werden.

Ueber die Wahl der Pflanze muss ich einiges Wenige beifügen. Wenn man der ganzen Entwicklung von der Saat bis zur Fruchtreife folgen und daraus auf die Verbreitung schliessen oder ihre Verbreitung erklären will, so müsste die Pflanze einige, leider nicht ganz übereinstimmende, Bedingungen erfüllen. Sie sollte wo möglich keinen sehr grossen und einen scharf abgegrenzten Verbreitungsbezirk haben, aber schnell keimen und in wenigen Wochen ihre Entwicklung durchlaufen; daneben sollte sie ein in die

Höhe wachsendes Kraut, nicht durch den Einfluss der Cultur verändert und jedenfalls nicht in sehr verschiedenen Spielarten vorhanden sein. Wünschenswerth ist ferners, dass sie in Bezug auf die Bodenart nicht wählerisch ist. Es sind das der Bedingungen viele, ja wohl zu viele, denn es möchte wohl kaum möglich sein, eine Pflanze zu finden, welche den Bedingungen allen genügt. Das leichte Keimen, die Gleichgültigkeit gegen die Bodenart, das rasche Durchlaufen der verschiedenen Vegetationsphasen widersprechen dem engen Verbreitungsbezirk, da gerade alle cosmopolitischen Pflanzen die genannten Eigenschaften besitzen, mit andern noch verbunden, wie grossem Samenreichthum, leichter Transportfähigkeit der Samen u. dergl.

Man muss sich also damit bescheiden, eine Pflanze zu wählen, welche leicht keimt und wächst und in verschiedener Erde gedeiht, eine Pflanze, welche wir eigentlich können wachsen sehen. Diese Eigenschaften hat die Gartenkresse.

Wenn wir den ursprünglichen Verbreitungsbezirk dieser Pflanze aufspüren, so finden wir ihn sehr enge, freilich ohne dafür einen Grund angeben zu können. Sie stammt jedenfalls aus Kleinasien, wo sie heute noch wild fern von aller Cultur angetroffen wird, hat aber kaum die Grenzen von Kleinasien nach Russland hinein überschritten, obgleich ihr Wärmebedürfniss auf einem grossen Theil der Erde leicht befriedigt werden könnte. Von den vielen Zufälligkeiten, welche gewissen Pflanzen grosse Verbreitungsbezirke verschaffen, ist ausser der Verpflanzung durch Menschenhand keine eingetroffen; doch ist anzunehmen, dass sie mit der Zeit unter den gemeinsten Pflanzen unserer Gegenden ihre Stelle finden wird.

Die Fähigkeit leicht zu keimen zeichnet diese Pflanze vor den meisten sonst passenden Phanerogamen aus, ihre einzelnen Entwicklungsstadien sind ziemlich deutlich ge-

trennt, sie wächst in die Höhe, so dass auch ihr Wachsthum leicht beobachtet und gemessen werden kann.

Ausser dieser Pflanze eignet sich zu Beobachtungen etwa auch der Lein (Linum usitatissimum), obgleich er niedere Temperataren nicht erträgt. Sein schnelles Wachsthum, seine aufrechte Haltung, die grosse Regelmässigkeit und Gleichzeitigkeit in der Blüthenentwicklung machen ihn zu Beobachtungen geeignet. Verschiedene andere Pflanzen, welche ich zur Probe gesät, wie Viola odorata, Datura strammonium, Silene inflata etc. gaben mir keine auch nur einigermassen befriedigende Resultate, ich habe daher alle wieder aufgegeben mit der Absicht, in der Folge noch andere Pflanzen, wie Erigeron canadensis, Reseda lutea und dergleichen zu untersuchen, welche, wie es scheint, auch unter verschiedenen Verhältnissen gedeihen.

Mit den beiden Pflanzen also, der Gartenkresse und dem Lein, sind meine Versuche angestellt worden und der Erfolg hat mich überzeugt, dass die Wahl nicht unpassend war.

Damit zuerst sehr bedeutende Temperaturschwankungen vermieden würden, säte ich die Samen von Lepidium in meinem Studierzimmer und schützte dieselben gegen die strahlende Wärme des Ofens durch einen Schirm. Die Temperatur sank die 4 Tage, welche zum Keimen nöthig waren, niemals unter 9°,7 und stieg nie über 15°,1, Temperaturen, welche jedenfalls nicht unter dem Vegetationsnullpunkt von Lepidium liegen.

Die Mitteltemperaturen der einzelnen Tage waren

11°,7, 11°,7, 13°,2, 13°,7,

die Temperatursumme daher

50°,3,

eine Summe, welche sich über 4 Tage hin vertheilt.

In ähnlicher Weise beobachtete ich, ebenfalls zunächst

im warmen Zimmer, mehrere Saaten und fand als Temperatursumme folgende Zahlen:

50°, 53°,7, 46°,1, 52°,7.

Diese vier Summen vertheilen sich

die erste über 4, die zweite über 5,
die dritte über 3,5, die vierte über 4 Tage.

Die Uebereinstimmung dieser fünf Saaten ist, wie Sie bemerken werden, sehr gross, und man könnte also anscheinend mit Fug und Recht annehmen, dass nun wohl 50° die Temperatur sei, welche Lepidium zum Keimen nöthig habe.

Ich werde nachher die Saaten wieder anführen und mit I, II, III, IV, V u. s. w. bezeichnen.

Wäre nun in aller Strenge 50° das Wärmebedürfniss der Pflanze, so müsste es gleichgültig sein, ob man Samen 25 Tage lang einer Temperatur von 2 Graden oder Einen Tag lang einer Temperatur von 50 Graden aussetzt. Ueber beides habe ich einige Beobachtungen angestellt.

In einem mässig kalten Raume, einem ungeheitzten Zimmer, wurden Lepidiumsamen ausgesät, und da die Temperaturschwankungen im Laufe eines Tages sehr unbedeutend waren, wie ich mich vorher überzeugt hatte, so beobachtete ich den Thermometerstand nur einmal des Tages. Es dauerte lange, bevor die Samenkörner ein Lebenszeichen von sich gaben; ich hielt sie schon für verloren, als mit einem Male eine grosse Menge Körner zu keimen begann und freilich langsam aber doch stetig weiter wuchs. Die Temperatursumme, welche ich an der ersten Saat derart beobachtete, betrug

84°,5,

und die Dauer 13 Tage. Es kamen dabei bedeutend niedrigere Temperaturen vor, als bei den Saaten im geheitzten Zimmer; denn sie schwankten zwischen 3°,4 und 8°,3 mit beinahe anhaltendem Steigen zwischen der niedersten und der höchsten Temperatur.

Eine zweite Saat, ebenfalls im kalten Zimmer gesät, ergab eine Temperatursumme von

76°,6

und diese in 11 Tagen.

Die beiden letzten nun stimmen mit den ersten fünf nicht ganz gut. Suchen wir den Grund der Verschiedenheit.

Wenn wir der Reihe nach berechnen, welche Temperatur für jede einzelne Saat über

0°, 1°, 2°, 3°, 4°, 5° etc.

übrig bleibt, indem wir alle Temperaturen unter diesen Graden vernachlässigen und von den höhern jedesmal

1°, 2°, 3°, 4°, 5° etc.

abzählen, so erhalten wir folgende Tabelle.

Temperatursummen

über	0°	1°	2°	3°	4°	5°
für I	50,3	46,3	42,3	38,3	34,3	30,3
„ II	50	46	42	38	34	30
„ III	53,7	49.2	44,7	40	35,5	31
„ IV	49,1	45,6	42,1	38,6	35,1	31,6
„ V	52,7	48,7	44,7	40,7	36,7	32,7
„ VI	84,5	70,5	56,5	42,5	29,8	19,3
„ VII	76,6	65,6	54,6	43,6	32,8	23,2

Wir ersehen daraus, dass alle Temperatursummen über einem Grade, der zwischen 3° und 4° liegt, überraschend gleich hoch sind.

Deutlicher wird das Verhältniss durch graphische Darstellung; diese habe ich folgendermassen ausgeführt.

In gleichen horizontalen Abständen werden auf einer Linie Senkrechte errichtet, diese in eine Anzahl gleicher

und messen lassen, so lässt sich erwarten, dass das Wärme- und Feuchtigkeitsbedürfniss einer jeden Pflanze sich ohne besondere Mühe auf eine Zahl oder einen Zahlenausdruck werde zurückführen lassen, einen Ausdruck, welchen man den meteorologischen oder climatologischen Coefficienten der Pflanze nennen kann und genannt hat.

Wenn nun bisher noch von keiner Pflanze dieser Coefficient bestimmt worden ist, so lässt sich erwarten, dass die Bestimmung keineswegs so einfach ist, als sie zu sein scheint. Auch meine fortgesetzten Beobachtungen und Versuche haben mich eher mit Schwierigkeit und immer neuen Schwierigkeiten vertraut gemacht, als mit einem meteorologischen Coefficienten. Einiges aus denselben beehre ich mich, Ihnen heute mitzutheilen. Ich will Sie mit den langen und langwierigen Zahlenreihen, durch welche man allein zu Resultaten gelangen kann, verschonen, und nur den Weg angeben, auf welchem ich glaube zum Ziele zu gelangen, wenn ich mir dasselbe nicht so weit, sondern so nah als möglich stecke.

Alphons Decandolle hat in seiner Géographie botanique raisonnée (pg. 35 u. ff.) die Ansicht ausgesprochen, dass niedere Temperaturen, denen die Pflanzen ausgesetzt sind, ohne eine andere als eine retardierende Wirkung in Bezug auf den Vegetationsprocess seien, und dass also alle Temperaturen, welche unter einem ganz bestimmten Grade seien, weggelassen werden müssen, wenn man das richtige Wärmebedürfniss einer Pflanze erhalten will. Hienach hätte jede Pflanze ihren Vegetationsnullpunkt, d. h. eine Temperatur, von welcher an man die für die Pflanze nützliche Wärme rechnen muss. Dieser, man könnte sagen, specifische Nullpunkt muss durchaus nicht mit dem Nullpunkt unserer Skalen zusammenfallen, er kann bedeutend über, aber nicht bedeutend unter ihm sich befinden. Dieser Gedanke, zuerst wohl von Martins ausgesprochen, ist von

Decandolle des Weitern ausgeführt und mit zahlreichen Beispielen aus dem ungeheuren Material, das er bearbeitet hat, belegt worden. Es ist klar, dass man alsdann alle meteorologischen Tabellen nicht mehr auf die gewöhnliche Weise benützen darf, indem die Mittelzahlen ganz andere werden, wenn man zuvor alle Temperaturen unter einem gewissen Punkte, z. B. dem Nullpunkte unserer Skalen, weglässt, statt dieselben, wie es der Meteorologe thun muss, negativ in Rechnung zu bringen. Man ist daher seit einiger Zeit darüber einig geworden, dass meteorologische Jahresmittel für die Verbreitung der Pflanzen von untergeordnetem Einflusse sind und dass eher Isotheren, Linien gleicher Sommerwärme, die Verbreitung begrenzen. Da aber die Wärme nicht der einzige wirkende Factor ist, sondern die Feuchtigkeit auch eine bedeutende Wirkung ausübt, so wird die Grenze des Verbreitungsbezirkes nur in seltenen Fällen genau mit Isotheren zusammenfallen.

Durch Decandolle's Betrachtungen, welche namentlich die Verbreitung einer grossen Anzahl von Pflanzen beschlagen, wird nun die Existenz eines besonderen Vegetationsnullpunktes für jede besondere Pflanze sehr wahrscheinlich, ja er zeigt sogar, dass gewisse Erscheinungen der Pflanzenverbreitung gar nicht erklärt werden können, ohne die Annahme, dass niedere Temperaturen für die Pflanzenentwicklung nicht negativ, sondern gar nicht wirken.

Während die meteorologischen Mittel zweier Orte genau übereinstimmen können, darf man doch nicht glauben, dass die ganze für die Vegetation nützliche Wärme an beiden Orten dieselbe sei. Besonders auffallend zeigt sich diess in den polaren Gegenden. Wir erstaunen über die Berichte, dass in nördlichen Gegenden, in welchen oft schon wenige Fuss tief die Erde das ganze Jahr über gefroren bleibt, wo die Mitteltemperaturen selbst unter, ja weit unter dem Nullpunkte sind, doch noch eine ganz ansehnliche

schen Keimnullpunkt für Lepidium 3°,5 finden, so müsste beobachtet werden können, dass Lepidium nicht keimt, so lange es nur Temperaturen unter 3°,5 ausgesetzt ist. Dass es bei Temperaturen unter 0° nicht geschehen kann, darf kaum gesagt werden. Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, die Untersuchung zu machen, ob wirklich kein Keimen stattfindet, wenn die Temperatur 3°,5 nicht übersteigt, allein aus verschiedenen Beobachtungen ist es mir sehr wahrscheinlich geworden.

Wie verhält sich nun aber die Keimfähigkeit bei hohen Temperaturen? Ich habe auch darüber einige Versuche angestellt.

1) Es wurde eine kleine Menge Lepidiumsamen eine Viertelstunde in kochendes Wasser eingetaucht; mit grosser Schnelligkeit hatte sich der Pflanzenschleim, der immer vor der Keimung die Samenhaut durchdringt und sich um das Korn, wie das Eiweiss um den Dotter legt, abgesondert. Sämmtliche Samenhäute waren gesprengt. Die Samen aber keimten in der Erde nicht weiter.

2) Lepidium- und Linumsamen wurden eine halbe Stunde in Wasser von 60° erhalten (die Temperaturen schwankten zwischen 57°—62°). Einige Samen hatten hervorragende Würzelchen, die meisten gesprengte Samenhäute. Von diesen wurden einige gesät, andere in Wasser erhalten. Bei sämmtlichen beobachtete ich kein Weiterwachsen mehr.

3) Eine Anzahl Lepidium- und Linumsamen wurden in Wasser getaucht, welches von 5 zu 5 Minuten folgende Temperaturen zeigte: 42,9. 44,1. 46,2. 45,8. 45,4. 45,2, im Mittel 45°. Von diesen wurden wiederum einige gesät, andere im Wasser erhalten; von den gesäten keimten die meisten und von den im Wasser erhaltenen die Lepidiumsamen, während Li-

nun überhaupt im blossen Wasser nicht zu keimen scheint.

3) Beiderlei Samen wurden eine halbe Stunde lang in Wasser von durchschnittlich 50° gebracht, in welchem successive folgende Temperaturen von 5 zu 5 Minuten beobachtet wurden: 51,4. 50,2. 51,2. 51.2. 49,6. 50. 49,6. In die Erde gebracht keimten alle weiter.

So wie wir also nach der einen Seite hin nicht den Nullpunkt unserer Skalen, den Gefrierpunkt des Wassers, als untere Grenze annehmen dürfen, so scheint auch nach oben die Grenze nicht erst mit dem Siedpunkte des Wassers einzutreten, sondern schon bedeutend unter ihm. Es wird auch für die Verbreitung der Pflanzen nicht gleichgültig sein, wie gross das Intervall zwischen den beiden Grenzen für jede Art ist.

Wie nun die Wärme beim Keimen wirkt, wird man erst dann sagen können, wenn man über das Keimen etwas mehr weiss, als gegenwärtig. Es scheint beinahe aus den zuletzt mitgetheilten Versuchen hervorzugehen, dass der erste Beginn des Keimens ein rein mechanisches Phänomen ist, ein Durchdringen der Feuchtigkeit durch die Samenhaut in die vertrockneten Zellen des Samenkornes. Dabei tritt exosmotisch der Pflanzenschleim heraus, die Zellen füllen sich immer mehr und mehr und sprengen endlich die zu eng gewordene Haut. Es ist mir nicht bekannt, in welchem Verhältnisse die endosmotischen und exosmotischen Erscheinungen zur Wärme stehen, auch nicht, wie sich die Quellung irgend eines Gewebes zur Wärme verhält; indessen scheint ein Gesetz zu bestehen, dass nämlich die Quellung um so leichter von Statten geht, je höher die Temperatur wird. Es mögen darüber Untersuchungen angestellt sein, von welchen ich keine Kenntniss habe.

In den Beobachtungen Hoffmanns, betreffend das

Wärmebedürfniss derselben Pflanzen, habe ich eine Bestätigung meines Resultates gesucht und nicht gefunden. Es muss diess dadurch erklärt werden, dass Hoffmann nicht die Temperatur der obersten Erdschichte mass, sondern seine Thermometer tiefer in die Erde steckte und namentlich, dass er seine Pflanzen, wie ich oben angeführt habe, allen Einflüssen zugleich aussetzte.

Wenn es mir nun auch nicht gelungen ist, die Existenz und die Höhe des specifischen Nullpunktes mit Evidenz nachzuweisen, so glaube ich vorläufig experimentell die Wahrscheinlichkeit eines solchen begründet zu haben, und sollte gar die Nichtexistenz des Nullpunktes durch genauere und umsichtigere Untersuchungen bewiesen werden, so wird es mich freuen, eines Bessern belehrt zu werden.

Pflanzengeographische Notizen über Wallis.

Von H. Christ.

(Den 23. December 1857.)

Man ist diesseits der Alpen versucht zu glauben, dass erst von deren Südfusse an das Reich der Labiaten und Caryophylleen beginne, bis dahin aber das Reich der Cruciferen und Umbellaten ausschliesslich herrsche. Für die Alpenkette zwischen der Schweiz und Piemont scheint diese Annahme um so natürlicher, als gerade hier das Gebirg alle nördlich vorgelagerten, überhaupt alle übrigen Ketten an mittlerer Höhe des Kammes (9846 Par. F. Rion, Eröffnungsrede der Naturforsch. Vers. zu Sitten 1852, pg. 7), wie an Gipfelhöhe überragt.

Dem ist aber nicht so: eine Reihe von Alpenthälern, am auffallendsten aber das Wallis, bietet das lehrreiche Phänomen von Ländern, noch diesseits der grossen Alpenkette, aber der Natur der jenseitigen Länder theilhaftig. — Die Berner Alpen, eine der Höhe nach secundäre Kette, spielen die Rolle, die man, nach Anleitung von Schouw (Pfl. Geogr. pg. 509), a priori den Penninen zutheilen würde: so dass sich bereits diesseits der letzteren ein Anfang der Mittelländischen Flora zeigt, und das für uns cisalpine Wallis mit Piemont ungleich mehr Analogie zeigt, als mit dem schweizerischen Plateau.

Ich versuche hier ein Bild zu entwerfen von dieser Ausnahmsstellung eines Alpenthales. Viele Züge daraus gehören dem ausgezeichneten, leider verstorbenen Rion zu;

das Meiste ist Ergebniss der Anwendung von Wahlenberg's und Alph. De Candolle's Methode und Angaben auf die speziellen Walliser Verhältnisse.

Vermöge seiner grossartigen Thalbildung bietet Wallis alle Höhenzonen der Alpen dar. Es ist hergebracht, diese nach der Ordnung zu gruppiren, wie sie Wahlenberg [1]) für die nördliche Schweiz aufgestellt hat:

1) Eine Region der Ebene bis zur Grenze des Weinstocks.
2) Eine bis zur Grenze der Wallnuss reichende Untere Bergregion.
3) Eine durch die Buchengrenze bestimmte Obere Bergregion.
4) Eine Subalpine Region bis zur Tannengrenze.
5) Eine Alpenregion, bezeichnet durch Weidenarten, Alnus, Rhododendron, und
6) eine Subnivalregion bis zur Schneelinie.

Diese Zonen, so scharf sie sich auch in der nördlichen Schweiz hie und da mögen unterscheiden lassen, sind für Wallis nur modificirt anwendbar:

Vor Allem fällt weg Wahlenberg's dritte Region, indem im weitaus grössten Theil des Landes die Laubwälder fehlen.

Unmöglich wird ferner die strenge Durchführung zweier Culturregionen als ebenbürtig den andern Hauptregionen, indem die Rebe und mit ihr die ganze campestre Flora sehr oft bis an die Coniferen ansteigt. Gleicher Maassen rechtfertigt sich ein Zusammenziehen der Strauch- und der Nadelholzregion, denn vielfach schiebt sich der Baumwuchs ins Gebiet der Weidenarten und Alpenrosen hinan.

Es bleiben uns Drei ganz natürliche, gegebene, dem ersten Blick scharf getrennt sich darstellende Hauptregionen,

---

[1]) Tractatus de vegetatione et climate Helvetiae septentrionalis.

wie sie Rion (in seiner Eröffnungsrede der naturforsch. Vers. in Sitten 1852, pg. 18 etc.) aufgestellt hat.

Folgendes sind Rion's Namen und Zahlen:

I) Die *Culturregion*, sich erhebend bis zur Grenze der Cerealien, im Mittel bis 3886 Par. F. — Je nach dem Auftreten und Verschwinden des Weinbaus lässt sie sich in zwei Unterabtheilungen trennen:
   a) Die *Region des Weinstocks*, bis zu 2461 Par. F. im Mittel (DC. f. Pfl. Geogr. I, 382).
   b) Die *Region des Roggens*.

II) *Region des Nadelholzes* bis 6307′.

III) *Region der Alpenwaiden* bis zur Schneegrenze bei 8492′.

I. Die Culturregion

a) Region des Weinstocks.

Die Thalsohle von Mittelwallis, z. B. Sitten mit 1743′ Z.[1]) Meereshöhe, liegt in einer Erhebung, die mit der nordschweizerischen Rebengrenze, 1700′ Wahlenbg., ja mit den höchsten Weinbergen Neuchâtels, 580 M.,[2]), gerade zusammentrifft, über welche die letzten Reben am Genfer See, in der Breite des Wallis (Salève 600 M.)[2]), ja selbst bei dem so geschützten Thun, 1980′[2]), sich nur 100 bis 200′ emporschieben. Ja das schon sehr begünstigte Graubündten bietet kein höheres Maximum als 750 M. = 2436′[2]), und ein Mittel von bloss 2200′[3]).

Ganz anders in Wallis:

Im Mittel, d. h. in geschlossenem Rebgelände steigt hier die Weincultur um 721′ über die Thalsohle, oder 2461′ nach DC. f.[4]), 2450′—2500′ nach Schlagintweit[3]) über das Meer.

---

[1]) Z = Ziegler's Hypsometrie.

[2]) DC. f. Pfl. Geogr. I, 381.

[3]) Schlagintweit, Gebr., Phys. Unters. d. Alpen I, 1854, pg. 594.

[4]) DC. f. cit. 382.

Als grösste beobachtete Erhebung giebt DC. f. cit 2500′, also schon 753′ über dem Maximum des Genfer Sees.

Jedoch bleibt diese Angabe hinter der Wirklichkeit sehr zurück: im Bagnes-Thale, bis nahe beim Châbles (2860′ Z), sah ich regen Weinbau; und am Fuss des Monte Rosa, um Stalden (2567′ Z), ist die Rebe noch in ihrer eigentlichsten Heimath. Der bis vor Kurzem um den Brunnen dieses Dorfes sich rankende, einen Fuss im Durchmesser haltende Weinstock war selbst bei den Touristen berühmt.[1])

Ob Stalden gehen die Reben bis Kalpetran, nach den Schlagintweit[2]) 3100′, ja laut Rion's Angabe gedeiht der in Wallis bekannte „Heidenwein" bis unweit Visp-Terminen (Lage des Dorfes 4205′ Z), mit Sicherheit über 3100′.

Wallis bietet also eine Erhöhung der Rebengrenze, die für Länder gleicher Breite und gleicher Lage am Nordhang der höchsten Alpen einzig dasteht. — Nur im Süden, jenseits der Alpen, finden sich Analoga. Aber auch hier sind sie selten:

Am südöstlichen Fuss des Monte Rosa, in Anzasca, ist das Maximum bloss 2480′[3]), für die Venetianer Alpen 1933′[4]), für Chiavenna 2919′[5]); und, ein vereinzeltes Vorkommniss im Becken des Comer Sees (Tremezzina mit 3150′)[5]) ausgenommen, bietet das ganze Alpensystem nur zwei mit Wallis vergleichbare Gebiete: die französischen, um 1½° B. südlicheren Hautes-Alpes (1200 M.)[5]), und das dem Wallis nahe, mit ihm durch die Erhebung des Monte Rosa verbundene Aostaner Alpenland: Morgès mit 2900′[5]), Camper-

---

[1]) Handbuch von G. v. Escher pg. 398.
[2]) Phys. Unters. der Alpen II, 594.
[3]) v. Welden, der Monte Rosa pg. 90.
[4]) Schlagintw. cit.
[5]) DC. f. I. 381.

tonge in Val Sesia mit 3093′ [1]), und St. Pierre gar mit 3858′ = 1188 M. [2])

So dass aus dieser Vergleichung der Satz resultirt:

Das um den Monte Rosa gelagerte Land ist im Ganzen der Rebe günstiger, als das ganze übrige Alpengebiet, günstiger selbst als der tiefere Süden, [3]) bis an den Etna, [4]) bis an die Gebirge von Spanien [5]); und – was hier am directesten interessirt — das diesseits des Rosa gelegene Wallis giebt dem jenseitigen Piemont kaum nach.

Doch nicht nur die Meereshöhe, auch das Produkt der Rebencultur ist exceptionell. — Kaum mag noch ein Land sich finden, das eine ähnliche Anzahl verschiedener Weinsorten auf so geringer Bodenausdehnung erzeugt. In den höheren und mittleren Lagen zumal von Oberwallis, bei jenen Maxima gegen den Rosa hin, herrscht ein leichter sehr weisser Wein vor, bald mit, bald ohne Muskatgeschmack. Letzterer erreicht in jenem localen Unicum von Visp-Terminen, dem „Heidenwein, vin payen", seine Vollkommenheit.

In dem Gebiete dieser Weine ist die Heimath der Safrancultur.

Mehr abwärts, um Siders, ist der Muskat verdrängt durch jenen edeln weissen Wein, der in den Felsenkellern der Zinal-Alpe so auffallend schnell sein Aroma erhält: „vin du glacier".

Noch mehr nach dem Centrum des Thales zu kommen dunkle Rothweine vor, bis endlich, von den Hügeln von

---

1) v. Welden, der Monte Rosa pg. 90.

2) DC. f. I, 381.

3) Pyreneen, Südseite des Canigon, 550 M. Medium, 570 M. Maximum (Massot in Flora 1844, pg. 86). Centraler Apennin 580 M. Medium nach DC. f. I, 382.

4) 1300 M. Maximum DC. f. cit.

5) Sierra Nevada 1364 M. Maximum eod.

Montorge an über Ardon, Veytroz und Saillon, ein Wein gebaut wird, der gar keine Verwandtschaft mehr hat mit den mitteleuropäischen Weinen, ausser etwa den süssen Ungarischen, und mit dem nur die südspanischen Arten ganz übereinkommen: es sind die bald trockenen, bald süssen Malvasier und La Marc, letzterer auf einem der eigentlichen centralen Region entrückten Vorposten bei Martigny.

Mit dem Vorkommen dieser feurigen Weine hält nun genau Schritt die Physiognomie der Flora; im Gebiet der Malvasier ists, wo eine Schaar von Typen zusammengedrängt ist, deren Verwandte in gleicher Breite, und oft weit südlicher, vergeblich gesucht werden, welche also hier ihre *Polargrenze* erreichen; ja sogar, über die allgemeine Polargrenze der Species hinaus, in Wallis eine nördlich vorgeschobene Ausnahmsstation einnehmen. — Ich zähle 57 Species, 53 Genera angehörend, und 26 ganze Genera, die sämmtlich hier die polare Grenze haben, die also — östlich die Südspitze Tessins und Graubündtens, jenseits der Alpen, westlich die Genfer Thalebene für einige wenige ausgenommen — für die flor. helv. nur hier vorhanden sind: natürlich sind dabei die den höheren Regionen eigenen Polargrenzen und die dem Wallis eigenthümlichen Arten nicht mitgezählt. [1])

[1]) Ononis Natrix L. O. Columnae All. Trigonella monspeliaca L. Astragalus onobrychis L. A. Monspessulanus L. Coronilla coronata DC. et All. Onobrychis arenaria DC. Vicia Gerardi Jcq. V. Onobrychioides L. Lathyrus sphæricus Rtz. Amygdalus communis L. Rhus cotinus L. Punica granatum L. Buffonia tenuifolia L. Telephium Imperati L. Helianthemum salicifolium Pers. Vesicaria utriculata L. Calepina Corvini Desv. Clypeola (Genus). Arabis muralis Bert. Eruca sativa Lam. Bunias Erucago DC. Anemone montana Hppe. Ranunculus gramineus L. Anthriscus cerefolium Pers. Cyclamen Neapolitanum Ten. Salvia Sclarea L. Orobanche loricata Rb. Onosma stellulatum W. K. Hyssopus officinalis L. Vinca major L. Peucedanum venetum Spreng. Lo-

Die nähere Betrachtung dieser Species ergiebt, dass sich unter ihnen eine auffallende Zahl solcher befindet, über deren Spontaneität Zweifel erhoben sind oder erhoben werden könnten.

So: *Opuntia vulgaris Mill.*, in grosser Menge, freilich nur fusshoch, die Südseite von Tourbillon! [1]) und besonders von Valère! bewohnend, im Sommer mit Blüthen und reifer Frucht zugleich besetzt. — Man kann kaum an dem amerikanischen Ursprung dieser Pflanze zweifeln, die jedoch keine verwilderte, sondern recht eigentlich eingewandert ist.

Für fremden Ursprungs auch halte ich *Salvia sclarea L.*, die in den Dörfern Fouly! und Branson! nur Schuttstellen einnimmt; obschon sie Allioni [2]) angiebt als „sponte nascens circa Augustam Prætoriam et Pineroliam".

So auch *Centranthus ruber DC.*, mit einem vereinzelten Standort auf Tourbillon!, eine zwar in Piemont [3]), Südtyrol und Südfrankreich häufige, in Wallis aber auf jene Station beschränkte und in allen Gärten von Sitten cultivirte Pflanze.

Anders *Amygdalus communis L.*, über die genannten Hügel! über Montorge und Saillon! allgemein verbreitet. — Ihre Cultur ist in Wallis gering: die Zahl der wilden, mit

---

nicera Etrusca Santi. Rubia tinctorum L. Asperula longiflora W. K. Micropus erectus Hds. Koeleria valesiaca Gaud. Artemisia Absinthium L. Achillea setacea W.K. Echinops Sphærocephalus L. Silybum Marianum D. C. Xeranthenum inapertum Wlld. X. annuum L. Crupina vulgaris D. C. Kentrophyllum lanatum D. C. Scorzonera austriaca Jcq. Centranthus ruber D. C. Ficus carica L. Opuntia vulgaris Mill. Bulbocodium vernum L. Ruscus aculeatus L. Ephedra (Genus). Carex nitida Hst. Hordeum pseudomurinum Schreb. Bromus squarrosus L. Molinia serotina M. K. Poa concinna Gaud. Tragus racemosus Dsf. Andropogon Gryllus L.

[1]) ! s. v. a. von mir selbst an den erwähnten Orten bemerkt.

[2]) Flor. pedemont. I, 15.

[3]) All. fl. ped. I, 1.

Quercus, Prunus Mahaleb und spinosa L. Gebüsche bildenden Individuen ist im Verhältniss zu den cultivirten bedeutend, sogar an ganz einsamen, von allem Anbau entfernten Orten: so an dem wilden Südabhang von Saillon, wo von verwilderten Pflanzen keine Spur. — Alles lässt somit auf das Indigenat der Mandel schliessen. Zudem ist sie ja keine leicht, wie eine Composita, sich versamende Species; und der Habitus des wilden Strauchs hat nicht zu verkennende Eigenthümlichkeiten: kleinere, schwächer gekerbte Blätter; von der Wurzel an astigen, dicken Stamm, kleine, hartschalige Frucht, die ich am 8. Juli schon der Reife nicht ferne fand. Bertoloni [1]) hält die Mandel für wild in Italien, und Allioni [2]) erklärt deutlich, wie um alle Zweifel zu beseitigen:

„In agro Nicæensi et in vineis etiam circa St. Jean de Maurienne adinvenitur; in rupibus pariter et in locis minime cultis, ita ut vere indigena atque spontanea planta videatur.“

Endlich kann einem Clima, das eine eigene Ephedra und die Opuntia duldet, die Mandel nicht als zu fremde Form abgesprochen werden.

In gleichem Fall befindet sich:

Ficus Carica L. Sie theilt mit der Mandel die Standorte, allerdings sparsamer, und als flatternder Strauch mit nur schwach fünflappigen, sehr rauhen Blättern und trockener, kugeliger Placenta. — Selbst der in dieser Beziehung so vorsichtige DC. f. [3]) giebt Italien als ihre Heimath zu, und Bertoloni [4]) citirt eine Menge wilder Standorte in Oberitalien.

[1]) Fl. Ital. V, 125: „haec planta dum apud nos occurrit sylvestris, passim quoque colitur.“

[2]) Fl. ped. II, 186.

[3]) Pfl. Geogr. II, 919.

[4]) Fl. Ital. V, 430 — „in lapicidinis et fissuris rupium“.

Punica Granatum L., von DC. f.[1]) dem westlichen Asien zugewiesen, hat an der steilen Felsenwand von Tourbillon einen Standort, wo sie nach Rion alljährlich ihre Frucht reift; nach demselben war sie einst viel häufiger, aber die Bewohner Sittens haben die meisten Stöcke in ihre Gärten verpflanzt.

Den von DC. f. zusammengestellten Zeugnissen gegenüber lässt sich hier die Frage der Spontaneität nicht wie bisher entscheiden. Jedenfalls ist in Wallis die Pflanze eben so wenig eine blosse efferata, als sonst im Süden[2]) Europas. Vielleicht ist v. Hausmann's[3]) Urtheil auch für Wallis das richtige.

Sicherer wieder steht die Frage bei:

Rhus Cotinus L. Er beginnt bei Martigny! gerade im Gebiet des La Marc, und erreicht zwischen Siders und Leuk[4]) eine gewisse Ausdehnung.

Moritzi[5]) fand ihn wild bei Lugano, Andere häufig am Comer See[6]) und am Garda-See[7]); Bertol.[8]) giebt ihn an von der Adda und Trient an südlich.

Auch die durch die ganze Rebenzone von Ollon, Branson! bis hinauf nach Siders! ja gegen Lens! vorkommende *Eruca sativa Lam.* ist durchaus wild; ja diess in Italien geschätzte Gemüse wird in Wallis nicht genossen. — Von Istrien an[9]) in Oberitalien verbreitet.

Eben so wenig wird gebaut die am Eingang der Süd-

1) II, 892.
2) Bertol. fl. Ital. V, 123; All. fl. ped. II, 140.
3) Flor. v. Tyrol 293: „bei uns gleichzeitig mit der Rebe eingeführt und nun für einheimisch zu betrachten.“
4) Muret.
5) Flor. d. Schweiz 72.
6) Alioth in litt.
7) Burckhardt.
8) Fl. It. III, 479.
9) Bertol. VII, 162.

thäler, zu Siders! und Visp! in Menge durch das Gesträuch sich hinschlingende *Rubia tinctorum L.* — Mit Bertol.[1]), der von Turin und Mantua an Standorte anführt, und All.[2]) stimmt hier DC. f.[3]) überein.

Im gleichen Fall ist *Hyssopus officinalis L.*, ein häufiger Halbstrauch der Felsen von Sitten, den Muret selbst noch bei Stalden an der Grenze der Rebe gefunden. — Schon im Aostathal giebt ihn All.[4]) sponte an.

Dahin auch die von ältern Floristen angezeigte, von mir bei Saillon wieder gefundene *Lonicera Etrusca Santi*, eine nie cultivirte Art; dann *Silybum Marianum DC.*, im Wallis nicht planta efferata ruderalis, sondern an den Felsen von Branson!, Valère! etc. — Dann noch *Anthriscus Cerefolium Pers.* über alle Getreidefelder der Ebene unkrautartig verbreitet. Als sicheres Merkmal des Indigenats kann es angesehen werden, wenn nicht nur ein Typus, sondern mehrere Formen derselben Art in Einem Lande sich finden: diess ist hier der Fall: auf der Nordseite Tourbillons! hat Rion die var: fructibus hispidis: Anthriscus trichosperma Hoffm. entdeckt.

Gehen wir nun über zur unbezweifelt einheimischen Flora, so muss es auch dem Unkundigen auffallen, wie kräftig hier die *Leguminosen* in die Höhe streben und, massenbildend, zur Physiognomie der Gegend beitragen: überall erheben sich die goldgelb behangenen Colutea und Ononis (Natrix L., Columnæ All.), die strohfarbene Oxytropis pilosa DC., die rothen Astragalus (Monspessulanus L., Onobrychis L.). — Die Getreidefelder belebt die brennendblaue Vicia onobrychioides L., doch bezeichnet dieser Standort so

[1]) Bertol. II, 146.
[2]) Fl. ped. I, 10.
[3]) II, 832: „il n'est pas douteux que la garance ne soit sauvage en Italie."
[4]) Fl. ped. I, 22.

recht die Nordgrenze dieser Art: denn in Italien kommt sie an Orten vor, die nicht von Menschenhand geklärt sind.[1]) Sie nimmt also in Wallis eine ähnliche abhängigere Stellung ein, wie sie DC. f.[2]) für Papaver Rhœas L. und Centaurea Cyanus L. unsrer Aecker im Gegensatz zu ihrer waldigen Heimath in Sicilien nachweist. — Eine gleiche Erscheinung zeigt Vicia Gerardi Kch., die bei Saxon und Stalden, an den heissen Felsen, am Rand der Weincultur, ihre vereinzelten Stationen hat, in Italien dagegen wahre Gebirgspflanze ist.[3]) — (Aehnlich auch Onosma[4]).)

In entgegengesetztem Sinne bemerkenswerth, und zwar in auffallender Weise Zeugniss ablegend für die Ausnahmsstellung von Wallis, ist nun die oben berührte Thatsache, dass hier wohnende Arten nicht schon im angrenzenden Oberitalien, sondern erst tiefer südlich sich wiederfinden, somit einen Sprung über ihre allgemeine Nordgrenze hinaus machen: Wallis ist einigen Pflanzen günstiger als die piemontesische Hochebene und die Lombardei.

Dahin vor Allem *Cyclamen Neapolitanum Tenore* (C. hederæfolium Kch. und Gaud. non Aiton[5]), das sogar erst jenseits der heissen Region, im untern Rhonethal bei Roche, zugleich mit dem Ruscus vorkommt. — Bertol. kennt in ganz Oberitalien keine Localität.[6])

Dahin ferner *Trigonella Monspeliaca L.*, auf Tourbillon!

---

[1]) Bertol VII, 491: „Genuæ in pratis collinis, in Istria in dumetis.“ All. I, 325 (Tab. 42 fg. 1 icon. optim.) „in valle Ulciensi, in superioribus pratis montis Serre la Guarde. Abunde in alpibus Scot. et Re.“

[2]) I, 455; II, 650.

[3]) Bert. VII, 481: „Copiose in sylvis montanis; vix descendit per alveos torrentium.“

[4]) Bert. II, 326.

[5]) Gren. Godr. fl. fr. II, 460.

[6]) Fl. Ital. II, 404.

und von mir auch bei Fouly gefunden, die zwar im milden Westfrankreich bis Paris hinaufgeht, im Rhonethal aber erst bei Lyon beginnt,[1]) auf dem Piemontesischen Flachland fehlt und erst am ligurischen Littoral und bei Mantua[2]) auftritt. — Ferner Poa *concinna* Gaud., südlich erst im ligurischen und adriatischen Littoral[3]); in Frankreich[4]) fehlend, in Spanien durch die verwandte P. ligulata vertreten[5]).

So auch *Helianthemum salicifolium Pers.*, bei Branson!; dem Piemont fremd, und erst bei Nizza[6]) und im Rhonethal bei Lyon[7]) beginnend.

Ich berühre noch eine kleine, für die beschränkte untere Region dennoch beträchtliche Gruppe: nämlich dem Wallis eigenthümliche Arten:

Ephedra helvetica C. A. Mey., deren nächster Verwandter (E. vulgaris Rich.) erst bei Nizza auftritt. Westlicher freilich geht eine andere, E. distachya Villars non L., bis Sisteron[8]), und östlicher die E. vulgaris subtristachya C. A. Mey., bis Schlanders[9]) gegen die Alpen hinauf. — *Iris lutescens Gaud.* non Lam., I. virescens Redout., auf Valère! und bei Martigny[10]), sonst noch nirgends gefunden.[11])

Clypeola Gaudini Trachsel, verschieden von der grossfrüchtigen Art Nizzas;

Ranunculus Rionii Rb. Rgb. bot. Z. in den Teichen von Montorge!;

1) Gr. Godr. I, 398.
2) Bertolet VIII, 249.
3) Nyman. Kch.
4) Gr. Godr. III.
5) Boissier: Sierra Nevada, S. Tejeda.
6) All. II, 104.
7) Gr. Godr. I, 168.
8) Eod. III, 161.
9) v. Hausmann, fl. v. Tyr. 804.
10) Moritzi. fl. d. Schw. 516.
11) Gr. Godr. III, 240.

Androsaemum grandifolium Rb. bei Sitten:

Viola tricolor var. Valesiaca E. Thom. bei Branson!.

Diese speziellen Thatsachen mögen genügen, um übergehen zu dürfen auf deren *Ursachen*. Leider muss ich mich hier mehr auf Andeutungen und annähernde Resultate beschränken, indem jegliche Hülfsmittel, selbst climatologische Beobachtungsreihen fehlen.

Im ebenen Wallis bietet der Sommer, wenige Gewitter ausgenommen, eine Reinheit und Bläue, eine Beständigkeit des Himmels, die für Westeuropa in dieser Breite wohl ohne Beispiel sind. Im Mai fallen gewöhnlich die letzten langen Regen; monatelang bis tief in den Herbst hinein dauert dann eine Trockenheit, welche oft die Bildung des Nachtthaus verhindert; zwischen der Temperatur des Tages und der Nacht ist kaum ein merklicher Unterschied fühlbar: sie hält sich oft wochenlang, so im August 1856 [1]), nahe um 28° R.

Selbst wenn ein aussergewöhnlich starker Westwind dichte Wolkenmassen aufwärts schiebt nach dem Centrum des Thals, so trennt sich, vor demselben angelangt, der düstere Schleier: zu beiden Seiten des Thals kriechen die Nebelstreifen hin, in der Höhe des Nadelholzes, schütten hier ihren Inhalt aus, und der Zenith von Sitten bleibt klar: ein Schauspiel, das ich am Ende der nassen Jahreszeit, in der dritten Maiwoche, auf Tourbillon mehrmals bemerkte. Neun mal auf zehn mal fällt [2]), während ringsum die Berge von Regen triefen, in Sitten kein Tropfen zur Erde.

Das ist in scharf markirten aber wahren Zügen die Art, wie im Wallis der Sommer auftritt.

Man würde sich also sehr irren, wenn man die Ursache der Eigenthümlichkeit seiner Flora, den Hauptcharakter des

[1]) Rion in litt.

[2]) Rion, Eröffn. Rede 1852, pg. 15.

Climas finden wollte allein oder hauptsächlich in der im Vergleich mit der Nordschweiz höhern *mittlern Jahrestemperatur:* allerdings ist der Winter milder, der Sommer heisser als bei uns: jedoch herrscht in Wallis noch rege Weincultur an Orten von viel niedrigerem Jahresmittel als dasjenige von Punkten am nördlichen Fusse der Alpen, wo längst aller Weinbau aufgehört hat. Folgende Vergleichung mag, wenn auch nur annähernd richtig, zum Belege dienen:

Nach Martins [1]) ist in den Alpen auf 172 M. Höhenzunahme eine Temperaturabnahme von 1° Cent. für das Jahresmittel zu berechnen.

Nach den Schlagintweit [2]) beträgt die mittlere Jahrestemperatur in der Nordschweiz für 1500′ = + 9,0° Cent.

Für DC. f's. Maximum der Weincultur dieser Gegend, 580 M., ergeben sich sonach + 8,6° Cent. mittlerer Jahrestemperatur.

Nach den Schlagintweit ist diess Mittel am südlichen Fuss des M. Rosa für 2750′ Höhe = + 8,5° Cent., was für DC. f's. Rebenmaximum daselbst, bei 1188 M., eine Summe giebt von nur + 6,8° Cent., so dass hier, am Rosa, die Rebe bei einer Mitteltemperatur gedeiht, welche um $1\frac{4}{5}$° Cent. niedriger ist als diejenige, bei welcher in der nördlichen Schweiz diese Cultur aufhört.

Aus dem Jahresmittel lässt sich somit die Ausnahmsstellung der Walliser Rebenzone nicht erklären: es ist vielmehr *die Art der Vertheilung der Temperatur über das Jahr hin,* welche hier wichtig wird.

Während bei uns eine Menge nasser, kühler Tage und thauiger Nächte den Sommer unterbrechen, begünstigt in Wallis eine lange, fast nie durch zufällige oder nächtliche Baissen zerstückelte Wärmeperiode die Vegetation der trans-

1) DC. f. I, 256.
2) Phys. Unt. Alp. II, 598.

alpinen Länder. Der Sommer, und zwar *Stetigkeit, nie gestörte Wärme des Sommers* ist also Eines der specifischen Agentien für das Walliser Clima.

Damit ist aber dessen ganze Eigenthümlichkeit nicht hinlänglich bezeichnet. — Auch hier mögen annähernde Zahlen sprechen:

DC. f.[1]) hat die Bedingungen der Rebencultur dahin zusammengefasst, dass diese nur da möglich sei, wo vom dem Tage an, an welchem die Temperatur nicht mehr unter 10° Cent. sinke, bis zu dem Tage, wo zum letzten Mal diese Temperatur erreicht sei, wenigstens 2900° als Summe der einzelnen über 10° gestiegenen Tagestemperaturen sich ergeben.

Nun beträgt diese Summe von Graden, von 10° an berechnet, für die Rebenmaxima der nördl. Schweiz = 580 M. volle 2660°[2]), für das Aostaner Maximum (1188 M.) aber nur 1772°[2]).

Hier reicht die bisher erörterte allgemeine Lufttemperatur nicht aus: es treten zwei von derselben unabhängige, begrifflich scharf zu scheidende neue Agentien ein:

Vor Allem die *Trockenheit der Luft, das Fehlen des Sommerregens.*

DC. f.[3]) stellt zu jener Summe von 2900° für den Weinstock das fernere Requisit auf, dass in jedem der Sommermonate nicht mehr als 12 Regentage sein dürfen. Wo nun nicht nur nicht 12, sondern vielleicht nicht einmal die Hälfte dieser 12 Regentage vorkommen, wie in Wallis, wo vom Mai bis in den October sengende, selbst thaulose Dürre herrscht, so überwindet die Rebe und mit ihr die campestre Flora leicht den Mangel von Temperaturgraden,

---

[1]) DC. f. I, 365.
[2]) DC. f. I, 887.
[3]) I, 365.

der ihr im feuchten Norden tödtlich wäre. Trockenheit ist also das zweite grosse Agens für Wallis.

Noch ein drittes Element in der Mischung des Climas von Wallis ist zu erwähnen, für die niedrige Region freilich minder bedeutsam als für die Höhe, immer aber auch hier schon nennenswerth: dieses Agens ist ganz unabhängig von der im Schatten gemessenen Lufttemperatur, und hängt allein ab von der Reinheit des Himmels in cyanometrischer Beziehung, ja kann sogar, soferne diese vorhanden ist, die fehlende Luftwärme ersetzen: es ist diese die *directe Wirkung der Sonnenstrahlen*, die zunimmt ungefähr in dem Verhältniss, wie jene Wärme nach der Höhe zu abnimmt, und daher an der Grenze der Rebe ein Surrogat für dieselbe abgeben kann.

Für die Grenze der Cerealien wird dieses Agens spezieller zu betrachten sein.

Eine *beständig warme, regenlose Vegetationsepoche mit bedeutender directer Sonnenwirkung* ist somit die nächste Ursache der eigenthümlichen Walliser Flora.

Was nun aber die Ursache dieser Ursache, nämlich die Factoren betrifft, welche dieses trockene Clima hervorbringen, welche bewirken, dass ein Land, dessen tiefste Ebene schon höher liegt als die oberste Weinregion diesseits der Alpen, nahezu die Vegetation der obern Provence zeigt: so ist vor Allem klar, dass es eine lokale Ursache sein muss, in andern Ländern gleicher Breite nicht wirkend.

Wallis, ein auf allen Seiten von Gebirgen ersten Rangs umgebenes Thal, ist als vollkommen eximirt zu betrachten von den grossen Luftströmungen Europas. Der rauhe, unsre Sommer so oft deprimirende Nord-Ost vermag hier nicht einzudringen, wie auch der Föhn keine Feuchtigkeit einzuführen im Stande ist. — Wallis schafft sich sein Clima selber. — Einmal erwärmt von der Frühlingssonne, verdoppelt sich durch die gegenseitige Rückstrahlung von den Thal-

wänden die Wärme; kein äusserer Wind kann beikommen, sie abzukühlen: über dem erhitzten Becken lösen sich alle Wolken ganz oder zu feinem Cirrhus auf, oder werden aufwärts und zugleich seitwärts getrieben, und deren Feuchtigkeit bleibt um so vollständiger von dem Thalcentrum ferne, als ringsum die kühlere Bergregion ihr zum Niederschlag Gelegenheit bietet. — So lange die Sonne hoch genug steht, dauert diese alle Wassertheile verdunstende Wärmestrahlung und dieser dadurch gesteigerte Niederschlag am Gebirge fort: und erst im Herbst, wenn die Sonne schiefere Strahlen sendet, erfolgt Thau, zuletzt Regen.

Die *grossartig entwickelte Thalnatur* ist es daher allein, welcher das Clima, und mit diesem die Flora von Wallis zuzuschreiben ist. — Aus ihr erklärt sich ferner, dass der Unterschied zwischen Nordabhang und Südabhang, der in den übrigen Alpen so scharf hervortritt, hier in diesem Grade nicht existirt: denn gleichmässig sendet das Thal die in seinem Schoosse concentrirte Wärme an den Abhängen hinauf; ja es zeigt sich eine Begünstigung des Nordabhangs der Penninen vor dem südlich exponirten Fuss der Berner Alpen; ich erwähne nur vorläufig die hohe Roggengrenze am Mont Chemin, in rein nördlicher Lage. Dass sich am Rosa diese Erscheinung noch potenzirt, hat sich bei der Betrachtung der Rebengrenze schon gezeigt, und es ist später auf den speziellen Grund dieser Erscheinung einzugehen.

Es ist nach Allem diesem erlaubt anzunehmen, dass wenn die Berner Alpen nicht existirten oder nur ein Rücken von der Höhe des Jura wären: dass Wallis dann höchstens die Vegetation von Waadt haben würde; ja es ist vielleicht nicht allzu gewagt, zu vermuthen, dass wenn die Penninen also deprimirt wären, Wallis mit dem jenseitigen Piemont nicht die Analogie haben könnte wie jetzt, keines Falles aber südlichere Typen als dieses beherbergen könnte. Bei-

des nämlich desshalb, weil dann der wärmeerzeugende, dunstverscheuchende Einfluss des Tiefthals nicht möglich wäre.

So aber hat Wallis mit den südwestlichen ebenfalls langen und tiefen Alpenthälern floristisch die grösste Aehnlichkeit: die Pflanzendecke des untern Aostathals stimmt in den wesentlichsten Zügen so mit der Walliser überein, dass man nur ungerne diese beiden Floren trennen kann.[1])

Fernere Folgen des geschilderten Climas, Bestätigungen des Einflusses, des Vorhandenseins jener Agentien sind:

Der Mangel des üppigen Rasens, den Wahlenberg[2]) mit Recht als den Hauptvorzug der nördlichen Schweiz hervorhebt.

Dann das Auftreten einer ungemein reichen *Frühlings- und Herbstflora*. Man kann sagen, dass in der Thalsohle die Vegetation des Sommers auf perennirende, strauchige Pflanzen reducirt ist: die jährigen Pflanzen und zarten Kräuter vollenden im Frühling, während oder unmittelbar nach der Regenzeit, ihre Functionen und lassen die trockene Zeit über kaum eine Spur. — Um so glänzender aber ist, z. B. bei Branson [3]) und Sitten[4]), gegen Ende Aprils diese Frühlingsflora, um im Juni schon dürre Stengel und leere

1) Z. B. die beiden Gebieten ausschliesslich eigenen: Centaurea Valesiaca Jord. et Rb. f., Artemisia Valesiaca All. (ped. II, 169, Bertol. VIII, 405), Festuca Valesiaca Gaud., Lactuca Augustana All. (Bertol. VIII, 405), Tulipa Oculus Solis Gaudin non St. Am. (noch in der Maurienne Jord.), Avena Cavanillesii Kch. (noch, nach Balbis, zu Susa; der nächste Verwandte erst in Castilien: A. Lœfflingiana Cav. vergl. Boissier).

2) Helv. XCX.

3) Bulbocodium, Orchis sambucina L., Lathyrus sphæricus Rtz., Gagea saxatilis Kch., Vesicaria, Saxifraga bulbifera L., Adonis vernalis L., Anemone montana Hpp., Viola Allionii Pio etc.

4) Crupina, Orobanche arenaria Borkh. und loricata Rb., Ranunculus gramineus L., Iris lutescens Gaud. etc.

Fruchtcapseln zu zeigen. — Dagegen entfalten die Bewohner des dürrsten Gesteins erst beim Beginn der Herbstregen, im October, die Blüthen.[1])

Wichtiger noch als diese ist eine andre Eigenthümlichkeit, die sich aus der Vergleichung der deutschen, der mittelschweizerischen und der Walliser Flora ergiebt: es ist für Wallis das Auftreten der reichen *Feld-, Acker-, Ruderal- und Sumpfflora*, welche in dem mit trockenen Sommern bedachten Mittel- und Norddeutschland, zum Theil noch bei uns um Basel sich findet, wie auch wieder jenseits in Italien, welche aber auf dem ganzen kühleren Plateau der bebauten Schweiz fehlt.[2]) Trockene Sommer, erwärmte Ackerkrume und Sandboden ist für diese Arten Lebensbedingung; sie ziehen daher, wo diese vorhanden, Länder von niedrigerer mittlerer Temperatur der milden mittlern Schweiz vor, die, mit Wahlenberg[3]) zu reden: „humiditate aëris praeceteris gaudet vel si mavis laborat." — Ebensowohl ertragen sie die warme Temperatur der transalpinen Länder

---

[1]) Cyclamen Neapolitanum Ten., Molinia serotina, Artemisia Valesiaca All. etc.

[2]) Wahlenb., helv XLIX.

Ackerpflanzen: Adonis flammea Jcq. und Aestivalis L., Papaver Argemone L. Glaucium corniculatum L. Fumaria Vaillantii Lois., Myosotis stricta Link, Podospermum laciniatum DC. Galium anglicum Hds., Asperula arvensis L., Tragopogon majus L., Lamium incisum W., Caucalis daucoides L., Turgenia latifolia Hff., Euphorbia falcata L. Vicia lathyroides L. etc.

Ruderalpflanzen: Lactuca virosa L., Lepidium ruderale L., Bryonia alba L., Myosotis Lappula L., Glyceria distans Bv., Chenopodium rubrum L., ficifolium Sm.! opulifolium Kch.! Sisymbrium Sophia L. und Irio L.! Anthriscus vulgaris Prs. Onopordon Acanthium L. etc.

Sumpfpflanzen: Typha angustifolia L.. Potamogeton marinus L.! Acorus calamus L. etc.

[3]) Helv. XCVII.

da, wo gehörige Trockniss vorhanden ist. — Es erhellt, wesshalb für sie Wallis eine Lieblingsstation ist.

Eine weitere, bedeutsame Thatsache: Mehrere Pflanzen, welchen bei uns die Ebene behagt, haben in Wallis eine *untere Grenze,* d. h. beginnen, Feuchtigkeit liebend, erst in gewisser Höhe.

Rion [1]) citirt vier solcher Beispiele: die *Lärche,* welche in dem noch unter dem climatischen Einfluss des Genfer Sees stehenden Thal von St. Maurice bis Martigny in der Ebene beginnt, und sich hier (wie ich bei Epenacey sah) mit der Kastanie mischt. — Im Centrum des Landes aber gedeiht sie erst in einer Höhe von 3484′. — Obgleich die Lärche keine grosse Feuchtigkeit liebt, so flieht sie doch die übermässige Trockniss des Thales.

In gleicher Höhe halten sich *Daphne Mezereum,* die bei uns in der Haardt, *Erica vulgaris,* die auf dem Bruderholz und bei Weil, und *Sorbus Aucuparia,* die schon an dem Rand des Jura vorkommt. — Ich kann diese Liste um zwei vermehren: *Achillea millefolium* L., in der Ebene durch setacea W. K. und nobilis L. vertreten, zeigt sich am Abhang der Jouxbrûlées erst um 3500′; *Nasturtium pyrenaicum* Br., bei uns an der Wiese, hat erst gegen 4535′ (Z.), bei Randa, seinen Standort.

Viel zahlreicher noch sind diese untern Grenzen, wenn man ausgeht von der Flora der mittlern Schweiz; hier kann man die Ebenenflora als parallel mit der Walliser untern Bergflora betrachten: es genügt auf die Tanne, Alchemilla vulgaris L., Ranunculus aconitifolius L., Polygonum Bistorta L. etc. hinzuweisen.

Aber das lehrreichste Beispiel aus der Flora des ebenen Wallis, der schlagendste Beleg für den Hauptzug seines

[1]) Eröffn. Rede 1852, pg. 21.

Climas: die Trockenheit, ist die Art, wie die Kiefer, *Pinus sylvestris L.*, daselbst auftritt.

Dieser Baum ist wesentlich ein nordischer. Das Land südlich von der deutschen Rheinfläche, also die ganze Schweiz hat keine geschlossenen Kiefernbestände mehr: nur einzeln oder in kleinen Gruppen kommt er eingemischt in die Laubwaldung, an sonnigen Felsen, z. B. am Rande des Jura, vor. Erst in Wallis, östlich von Sitten nach Visp hin, findet er sich in einer den norddeutschen Forsten gleichkommenden Schönheit und Entfaltung wieder, so dass selbst Nichtbotaniker [1]) den pinienähnlichen Wuchs, die Höhe und Menge dieser Bäume bemerkten und Künstler [2]) sie darstellten.

Es muss überraschen, diesen Pinus, der in Lappland hoch über Buche und Tanne in die Bergregion vordringt und von der subnivalen nur durch die Birke getrennt ist [3]), der bis zum 70° N. B. [4]) gegen den Pol anrückt: diesen in Wallis zu finden, zwar nicht im Strich der Opuntia, aber nur 500′ drüber, mit Gebüschen von Colutea und Coronilla coronata DC., mit Euphrasia viscosa L. und Onobrychis arenaria DC., in einer Region, welche die Lärche noch nicht duldet.

Höher hinauf, schon bei Stalden 2567′ Z., hört die Kiefer auf; denn die Form, wie sie z. B. bei Lens (3540′ Z.) um 5000′ vorkommt, Gaudins und Ramonds P. uncinata, ist eine andre, mit P. Pumilio Hnke verwandtere Art, wie denn auch Wahlenbergs [3]) Angaben für die Berge der nördlichen Schweiz auf letztere zu beziehen sind. — Derselbe Sinn ist wohl auch beizulegen den Angaben Mohls [5]) 6400′, Martins [6])

---

[1]) Fröbel, Reise 1840, pg. 8.
[2]) Calame in Topffer, Voyages 1854, pg. 217.
[3]) Wahlenb. helv. VI und VIII.
[4]) DC. f. I, 328.
[5]) Botanische Zeitung 1843, pg. 414.
[6]) Annales des sciences nat. ser. 2, XVIII.

für die Grimsel 6080′, Heers [1]) und Massots [2]) für die Pyreneen: es sind von P. sylvestris verschiedene Arten, auf die sich diese Daten beziehen, und ein Beweis dieser Verschiedenheit ist schon die Thatsache, dass zwischen der Pflanze der Ebene und jener Bergpflanze keine verbindenden Mittelglieder, keine die dazwischen liegende Region durchziehenden Individuen von Pinus sich finden.

Dieser seltsame Standort in der Walliser Thalsohle erklärt sich aus der Natur der Kiefer. — Sie ist von allen unsern Bäumen derjenige, welcher am dringendsten ein trockenes Sommerclima mit ununterbrochener Wärme erheischt: zwar nicht zu seinem Fortkommen als Individuum (obwohl er auch bei uns nur die trockensten Felsenstationen wählt), sondern zu seinem Fortkommen in hochstämmigem Wald. — Zugleich scheint er von einer mittleren Jahrestemperatur, ja von einer Wärmesumme über einen gewissen Grad hinaus wenig abhängig: er erträgt die grössten Kältegrade, trotzt mit Leichtigkeit dem preussischen und lappländischen Winter, und lässt sich zugleich den kurzen, milden von Wallis gefallen: weil er hier wie dort einen trockenen Sommer mit wenigen Regentagen findet. — Diese Bedingung findet sich aber nur in der Walliser Tiefebene erfüllt: die Temperaturverhältnisse würden die Kiefer nicht hindern, so gut wie in Lappland hoch in die subalpine Region zu steigen: allein hier findet sie die trockenen Sommer nicht mehr. — Einzig die Trockenheit der Walliser Ebene ist es also, welche die anscheinend paradoxe Erscheinung veranlasst: dass eine Bergpflanze des höchsten Nordens in Wallis an die Zone der strauchigen Leguminosen gebunden ist. [3])

[1]) Flora 1844.

[2]) Flora 1844, pg. 86.

[3]) Entgegen den vielen, die Vorkommnisse von Pinus sylv. und von Pumilio vermengenden Zeugnissen hat z. B. v. Heuffler (Flora 1844, pg. 391) die richtige Auffassung festgehalten: für Südtyrol

b) Obere Grenze der Culturregion: Region des Roggens.

Während die Region des Weinstocks sich wenig unterbrochen als breiter Gürtel an den Thalgehängen hinzieht, erscheint die bloss Getreide bringende Region nicht so einheitlich: Nadelholzwälder dringen vielfach in sie herab und zerreissen sie, so dass an sehr vielen Orten, zumal an dem schmalen schluchtartigen Eingang der Südthäler, die Lärche unmittelbar an die Rebe grenzt, und erst im Innern der Thäler, da, wo sie sich ausweiten, die Aecker beginnen. Die Obere Culturregion scheint demnach dem Walde abgerungen, und ursprünglich mag gleich über der warmen Zone die Coniferenwaldung ausschliesslich geherrscht haben

Auch für die Höhengrenze der Cerealien ist natürlich im Vergleich zur Nordschweiz eine Zunahme wahrzunehmen, welche den gleichen Ursachen, wie bei der Rebe, zuzuschreiben ist.

Nach Rion [1]) erhebt sich im ganzen Lande durchschnittlich die Getreidecultur, und mit ihr ackerbauende Dörfer bis 3886′; — eine Grenze, die nach Wahlenberg [2]) in der Nordschweiz schon bei 2700′ erreicht ist.

Nun die Maxima: Während am Abhang der Berner Alpen bei Lens (3540′ Z.) bei 4000′ die Grenze eintritt, sah

giebt er die Region der erstern von 2000′ bis 3000′ an, also mit Wallis ziemlich übereinkommend. Auch er bemerkt den pinienähnlichen Wuchs dieser Kiefern der Tiefregion.

Erst im tiefern Süden, nicht aber in den Alpen, zeigt dieser Baum eine Analogie mit dem Norden; erst am Etna (DC. f. I, 21) steigt er, bis zu 6850′, über die bei 6650′ endigende Buchenzone an. Dass er hier, gerade umgekehrt wie in Wallis, erst in der Höhe genügende Trockenheit findet, würde nicht schwer zu constatiren sein.

[1]) Eröffn. Rede 1852, pg. 18.

[2]) Helv. CXCV.

ich am Nordhang der Penninen, auf dem Rücken des Mont Chemin, wohl 500′ über dem 5040′ Z. liegenden Dorfe, also bei 5540′, schöne Roggenfelder, was das Maximum der nördlichen Schweiz: 3400′ [1]), beträchtlich zurücklässt, und dem des Engadin: 5700′, wenig nachgiebt.

Alle bisherigen Zahlen bezogen sich aber entweder auf das ganze Land oder nicht besonders begünstigte Punkte. — Nun der Nordabhang des Monte Rosa: Die Schlagintweit [2]) geben, und zwar richtig, schon das Mittel auf 4000 bis 5000′ an. — Ob Saas 4932′ Z. sah ich Maxima von 5400′; es mögen folgen jene classischen Roggenstreifen, über die der Gorner Gletscher allgemach seine Eismassen ausdehnt [3]), bei 6194′ [4]). — Doch auch diese gewaltige Höhe wird noch übertroffen im Finelenthal, wo ich, über dem wohl 1000′ ob der Gorner Visp erhabenen, mit Rhododendren erfüllten Lärchengehäng, beim Beginn der offenen Alpenwaiden, noch Roggenfelder sah. Die Höhe der unweit darüber stehenden Alphütten ist 6747′ [5]); es ergiebt sich somit für jene letzten, an einem kleinen südlich exponirten Abhang liegenden Felder die enorme Höhe von fast 6300′ [6]). Es war in der dritten Juliwoche: die Aehrchen zeigten eben die ersten Staubbeutel.

Suchen wir auch hier wieder nach analogen Maxima in andern Ländern, so ergiebt sich dasselbe Resultat, wie für die Rebe: das Gebiet um den Rosa herum, hüben in Wallis wie drüben in Piemont [7]), erscheint als das weit

1) DC. f. I, 377.
2) Phys. Unt. Alp. II, 594.
3) Rion, Eröffn. 1852, pg. 14.
4) DC. f. I, 377.
5) Schlagintw. II, 32.
6) Schlagintw. II, 594 geben 6220′ an.
7) Anzasca-Thal, östlich vom Rosa, 4802′ (v. Welden, Rosa pg. 90), — Gressonay, südlich, 5880′ (eod.). — Bödemje, 6100′ (Schlagintw. II, 594). — Val Savaranche 6294′ (DC. f. I, 377).

bevorzugte, und zwar so sehr, dass von der ganzen langen Scale bei DC. f.[1]) allein der südlichste Punkt Spaniens, die Sierra Nevada, unsern Zahlen noch höhere entgegenstellt[2]).

Suchen wir uns nun den *Ursachen* dieser erstaunlichen Verhältnisse zu nähern:

Vor Allem stellt sich hier ein bedeutender Unterschied gegenüber der Rebe heraus. Während die äussersten Maxima der Weincultur sich nur 639′ über das Medium erheben, ist für den Roggen diese Differenz am Mont Chemin (Rion's Medium und 5540′) 1654′, in Finelen (Schlagintweit's Medium 4500′ und 6220′) gar 1720′.

Das führt auf die grosse Verschiedenheit der Natur des Roggens und der Rebe. Diese erhebt sich desshalb wenig über ihr Medium, weil sie den Einflüssen des ganzen Jahres, auch des Winters, ausgesetzt ist, und nicht mehr bestehen kann in einer Höhe, welche zu starkem Froste zugänglich ist.

Der Roggen jedoch, auch der Winterroggen, ist ein Sommergewächs: er beginnt seine Entwickelung im Frühling, um sie vor dem Herbste zu endigen, und ist desshalb von den strengsten Wintern unabhängig. Findet er nun an einem Punkte des Gebirgs einen ihm zusagenden Sommer, so mag der Winter daselbst die grösste Kälte bringen: diese trifft ihn nicht.

Das ist die eine, negative Ursache der hohen Standorte des Roggens: seine *Unabhängigkeit vom Winter*.

Nun zu einer zweiten Vergleichung: In der nördlichen

---

[1]) I, 377.

[2]) Venetianische Alpen 4400′ (Schlagintw. cit.), — Hautes-Alpes 6100′ (Schl. eod.), — Centrale Apenninen 4850′ im Mittel (DC. f. cit.), — Pyreneen, Nordseite 4900′ im Mittel (eod.), — Sierra Nevada, Südseite 7600′ Maximum (eod.).

Schweiz steigt das Getreide in seinen höchsten Lagen (3400′) 700′ über das Medium (2700′).

Am M. Chemin übersteigt er dieses um 1654′, in Finelen um 1720′.

Das heisst: in der nördlichen Schweiz wagen sich die Cerealien nur wenig über die ihnen im Ganzen zusagende Zone hinauf, während in Wallis, zumal am Rosa, sich einzelne Vorposten sehr hoch über den gewöhnlichen Anbau erheben.

Natürlich setzt diese Erscheinung ein Agens voraus, das in Wallis, und gerade in grossen Höhen viel kräftiger wirkt als in entsprechender Höhe der nördlichen Schweiz. Die Betrachtung annähernder Temperaturzahlen wird diess noch mehr hervortreten lassen:

Wie für die Rebe 10°, so hat DC. f. für den Roggen 5° als Vegetationsnullpunkt, als die Temperatur angenommen, von welcher an die Species zu vegetiren beginnt.

Während nun in der nördlichen Schweiz das Getreide [1]) wenigstens 5,1° mittlerer Jahrestemperatur (für 3700′ berechnet) oder genauer: 1755° als Summe der Temperatur über 5° (für 1300 M. berechnet) während seiner Vegetationsperiode haben muss [2]), so begnügt es sich am Rosa mit nur 2,5° mittlerer Jahreswärme, genauer mit 903° über 5° (für 2046 M. berechnet) während seiner Vegetationsperiode.

Es ist gewiss überraschend, wie tief in der nördlichen Schweiz die Cerealien zurückbleiben bei Temperaturen, an welchen sie am Rosa noch reichlich gedeihen: sind ja doch die Mitteltemperaturen wie die Temperatursummen für letztern Standort fast noch einmal so niedrig als für die Nordschweiz

Das hier wirkende Agens muss also ein positives, ein

1) Schlagintw. II, 598.
2) DC. f. I, 383.

von der Lufttemperatur, wie sie gewöhnlich im Schatten gemessen wird, unabhängiges sein: ja, es muss in dem Verhältniss zunehmen, wie die Temperatur nach der Höhe zu abnimmt.

Mohl [1]) hat schon 1843 diesen „Hauptgegensatz in der Meteorologie der Ebene und der des Hochgebirgs" gut hervorgehoben: es ist die schon bei der Rebe erwähnte *Insolation*, die directe Einwirkung der Sonnenstrahlen. — Vermöge der Dünnheit der Luft in den Höhen [2]) vermag hier die Sonne auch bei kalter Temperatur die ihr ausgesetzten Körper mehr zu erwärmen und eine stärkere chemische Wirkung auf sie auszuüben, als in der Ebene. Natürlich ist dabei ein reiner Himmel die erste Bedingung. Je tiefer dessen Blau, desto brennender die Strahlen bei einer Luft von nur wenig über 0°.

In der nördlichen Schweiz nun ist in den Höhen dieser Zustand des Himmels ein verhältnissmässig seltener: das matte Blau lässt die Trübung durch Dünste leicht erkennen. — Daher kann hier die Insolation nur in weit schwächerm Grade ein Complement der fehlenden Lufttemperatur abgeben, als in Wallis, wo in der Höhe der cyanometrische Zustand des Himmels ein ausserordentlicher ist.

In der That, wenn 2000° die dem Roggen bei möglichst spärlicher Insolation (z. B. in Schottland [3]) nöthige Wärmesumme darstellen, so findet sich, dass an der Roggengrenze von Wallis das Fehlen von 1097° durch die Insolation allein vergütet wird, dass also dieses Agens für sich allein mehr als die Hälfte der für die Species nöthigen Wärme übernimmt; indess in der nördlichen Schweiz durch dasselbe bloss 245° entbehrlich gemacht werden.

---

[1]) Bot. Zeitung 1843, pg. 444.
[2]) DC. f. I, 384.
[3]) DC. f. I, 385.

Doch nun zu einer grossen Ausnahme in der Reihe der bisher erörterten Erscheinungen, wie sie schon bei der Rebe angedeutet wurde, beim Roggen aber noch mehr hervortritt:

Bisher liessen sich nämlich die einzelnen Phänomene erklären aus der Natur des Wallis im Ganzen. Wir haben das Land aufgefasst als ein ovales Becken, dessen Hauptweite in die Mitte, in die Gegend von Sitten, fällt: hier finden sich auch die meisten südlichen Pflanzen, die Opuntia, die Ephedra beisammen.

Eine Erscheinung jedoch fällt nicht in dieses natürliche, durch die Wirkung der Wärmestrahlung erzeugte Centrum: die Höhenmaxima der Reben- und der Getreidecultur erheben sich nämlich, wie die Zahlen bewiesen, an der südöstlichen Ecke des Thales, am *Monte Rosa,* bei weitem am höchsten, und zwar gleichmässig hoch am Nordabhang, in Wallis, wie am Südfusse des Gebirgs, in Piemont. Und diese bevorzugte Stellung des Erhebungsgebietes des Rosa ist so bedeutend, dass sie in ganz Europa einzig dasteht, indem sie unter 46° nördl. Breite Maxima ermöglicht, die, mit wenigen Ausnahmen, sich erst unter 40 bis 36° nördl. Breite wieder finden.

Während Wallis eine Ausnahme von den übrigen Ländern gleicher Breite bildet, so liegt im Rosa eine Potenzirung dieser Ausnahme vor.

Dass die südlichere Lage eine der Ursachen dieser Erscheinung bildet, ist unbestreitbar. Die einzige jedoch, wie DC. f.[1]) zu glauben scheint, kann es nicht sein: das zeigen die Zahlen z. B. für die venetianischen Voralpen in gleicher Breite.

Die Hauptursache ist für den Rosa von den Schlagint-

[1]) I, 312.

weit[1]) richtig angedeutet: die Vergleichung mit isolirten Kegelbergen des tiefern Südens führt darauf. Am Mont Ventoux z. B., unter 44° nördl. Breite[2]), steigen die Pflanzen viel weniger hoch als in den geschlossenen Gebirgsmassen der nördlichern Alpen: die *massenhafte*, *breite Erhebung eines ganzen Gebirgsstocks* erweist sich somit den Pflanzen günstiger in den Höhen, als eine einzelne Spitze.

Am Rosa nun ist diese Erhebung der Basis sehr bedeutend: die Sohle seiner Thäler erreicht Alpenhöhe. — Die sanften Abhänge und Ebenen, der dadurch gegebene Schutz gegen Winde und die Erwärmung der breiten Masse mögen zusammenwirken, das Clima milder und den Himmel klarer zu gestalten.[3]) — Es dient zur Bestätigung dieser Annahmen, dass gerade im Engadin, dem einzigen in Bezug auf Massenerhebung mit dem Rosa vergleichbaren Alpenlande, die Maximalzahlen weit über die umliegenden Gebiete steigen.

Zugleich mit den Cerealien steigt nun eine ganze *Agrarische Flora* mit in die Höhen hinauf. So bis auf den Rücken des Chemin vicia onobrychioides L. (sicher nur durch Aussaat hier herauf gebracht), in die höchsten Aecker des Niklausthals Veronica verna L., Myosotis stricta Link, Bunium Bulbocastanum L. und Adonis.

Dann aber hat die oberste Zone des Roggens eine eigene, in der Niederung fehlende Flora begleitender Kräuter: In Bagnes und auf dem Chemin Cynosurus echinatus L. in Menge, der hier seine Nordgrenze; in Saas und St. Niklaus Androsace septentrionalis L., die hier und weiterhin im Dauphiné ihre Südgrenze[4]) erreicht; dann Viola tricolor L.

---

[1]) Phys. Unt. Alp. II, 598 u. 600.
[2]) Martins in Ann. des sciences nat. ser. 2, X.
[3]) Schlagintw. eod.
[4]) Gr. Godr. II, 458; Bertol. II, 360.

var.; Galium spurium L. var. tenerum Schl., sonst nur noch am Salève; Brassica campestris DC., auch im Engadin, sowie Geranium divaricatum L'Hérit., und, auch noch am Salève, Fumaria alpina Rion syn. Laggeri Jord., parviflora Gd. non L.

II. Region des Nadelholzes.

Auf die Culturregion folgt in grellem Abstand sofort die des *Nadelholzes*, und zwar hier fast durchweg die *Lärche*. — Kein Buchengürtel, keine Regio montana superior Wahlenberg's lagert sich im eigentlichen Wallis vermittelnd zwischen Obstbäume und Coniferen.

Nur in der Strecke zwischen St. Maurice und Martigny, welche noch unter dem Einfluss des Genfer Sees steht, findet sich *Buche* und *Kastanie* in Masse: und nicht weit von der Biegung des Thales gegen Osten: bei Fouly, sind die letzten Kastaniengehölze.

Den am weitesten einwärts dringenden Buchenwald sah ich am Abhang des Mont Chemin über Martigny-le-bourg. — Wahlenberg's sonderbarer Ausspruch, dass die Centralalpen die Buche „mirum in modum a se repellunt", hat in Wallis seine volle Wahrheit.

Der Grund dieses Mangels liegt wieder in der für Wallis bedeutsamen Trockenheit. — Nur so weit die Nebel und Nordwestwinde des Genfersees eindringen, vermag das saftige Laub der Buche sich auszubreiten; — jener Standort am Chemin liegt denn auch gerade in der Verlängerung der Thalschlucht von St. Maurice.

Die Buche bildet somit recht den Gegensatz zur Kiefer; schon Wahlenberg [1]) hat die Feuchtigkeit als ihre Le-

[1]) Helv. XCV u. XCVII: „siccitatem aeris in alpibus prope Italiam sitis — vix dubium videtur: — hic ventus calidus sylvam fagineam ex convallibus — arcere videtur praecipue ab altioribus, ubi cum frigore insigniore alternat."

bensbedingung bezeichnet, und die sieben von DC. f.[1]) für sie als nothwendig erkannten monatlichen Regentage finden sich im Walliser Sommer nicht.

Ausser am Chemin sah ich im innern Wallis nur noch einen grössern Laubbestand: im Kipferwald, zwischen Stalden und St. Niklaus, zwischen 3000 und 4000' gelegen. — Dieser Wald trennt in auffallender Schärfe die Region der Rebe von der des Nadelholzes; unterhalb breitet sich dichtes Gebüsch von Jun. Sabina L. aus, mit Centaurea Valesiaca Jord., Echinops, Lactuca, Erysimum canescens Roth; oberhalb Erysimum Cheiranthus Pers., Hierac. grandiflorum L., Astragalus Leontinus Wlf. etc.

Er besteht, viele eingemischte Lärchen und einzelne Ahorne[2]) abgerechnet, aus *Birken*. Diesen behagt, im Gegensatz gegen die Buche, das in der geringen Höhe noch so trockene Clima: höher steigen sie nicht, schon ob Täsch 4578' Z. kommen nach Mohl[3]) die letzten verkrüppelten Stämmchen vor. Die höhere Bergregion mit ihren heftigen Niederschlägen sagt ihr, dem zartlaubigsten unsrer Bäume, nicht zu. — Der Baum also, der in Lappland den obersten Baumgürtel bis zur subnivalen Region bildet, unter 70° nördl. Breite[4]) noch bis 1580' ansteigt und erst bei 70° 40' nördl. Breite[5]) endigt, weil der nordische Sommer eine constante Trockenheit bietet: dieser hält sich in Wallis, 25° südlicher, in der Culturregion, weil hier die Höhen, zwar milder als das Polarland, zu heftige Niederschläge: Schneeschauer und Hagel bis tief in den Frühling hinein bieten. — Während die Walliser Höhen durch ihre durch-

[1]) I, 323: „c'est bien la sêcheresse des mois d'été et uniquement la sêcheresse qui détermine la limite inférieure du hêtre."

[2]) Acer Pseudo-platanus var: alis samarae convergentibus!.

[3]) Botan. Zeitung 1843.

[4]) L. v. Buch.

[5]) DC. f. I, 328.

schnittliche Feuchtigkeit der Kiefer zuwider sind, vertreiben sie die Birke weniger dadurch [1]), als durch die Gewalt der Niederschläge.[2])

Im Grossen und Ganzen ists also nicht Laub-, sondern *Nadelholz*, welches die zweite Region einnimmt: *Lärchenwald*, nach unten zu, besonders am Abhang der Berner Alpen, mit Tannen (Abies excelsa DC.), bis etwa 5000' [3]), nach oben mit Arven (Pinus Cembra L.) gemischt.

Fast scheint es [4]), als ob die *Tanne* in Wallis, zumal am Rosa, aus ähnlichen Gründen fehle oder zurückbleibe, wie die Buche; wie denn auch die trockenen Hochgebirge des Südens (Apenninen, Etna, Sierra Nevada) unsre Tanne nicht besitzen.

Mit der nördlichen, tannenbewachsenen Schweiz ist also hier die Vergleichung nicht gestattet, denn es steht fest, und ist schon von Wahlenberg [5]) anerkannt, dass Lärche und Arve ihrer Natur nach und an denselben Orten höher zu steigen vermögen als die Tanne. Bei der Lärche nimmt das nicht Wunder, da sie nicht, wie die Tanne, ihre Blätter dem Winter Preis giebt.

1) Vergl. die Standorte der Birke im Schwarzwald.

2) Die einzelnen versprengten Stationen der Birke in den höhern Alpen, die Martins (Ann. sc. nat. ser. 2, XVIII: Grimsel 6080') und Heer (Flora 1844: Val del forno 5800', Albigna 6000') anführen, geben keinen Grund ab, die allgemeine Erscheinung des Zurückbleibens der Birke in den Alpen, besonders den südlichern, zu läugnen und jene Ausnahmen zur Regel zu erheben. — Sind ja doch in Wallis die Höhen immer noch trockener als im Engadin, und dennoch von der Birke gemieden. Vergl. auch DC. f. I, 328.

3) DC. f. I, 275.

4) DC. f. I, 301: „si l'espèce est contrariée sur les hauteurs de quelques montagnes par une cause étrangère à la température, ce serait plutôt par la sècheresse."

5) Helv. VIII.

Aber auch an sich sind die Walliser Media und Maxima sehr bemerkenswerth:

Für Wallis im Allgemeinen giebt Rion als mittlere Grenze des Waldgürtels 6307′. — Am Abhang der Berner Alpen im Rawyl-Thal bleibt die Grenze der *Lärche* schon auf 6000′ stehen; an Haut de Fouly stehen die letzten verkümmerten Lärchen bei 6100′ (der untre See = 6157′ Z.); an der Pierre à Voie in Bagnes (7591′ Z.) bei 6800′. — Aber wie die Stationen des Weins und des Roggens, so erheben sich am Rosa auch die der Lärche: die Schlagintweit [1]) geben hier das Mittel an auf 6500′; in Saas am Allaleingletscher ist diess das Maximum; im Feenthal sah ich noch hohe Stämme bei 6600′; ob Finelen steigt sie bis 6896′ [1]), und am Riffel Südseite bis 7020′ [1]).

In gleicher Höhe hält sich *Pinus Cembra* L. Das Mittel am Rosa ist etwa 6650′ [1]), am Riffel bildet sie schönen Wald bei 6900′ [2]), und an dem gegen Nord exponirten Abhang des Zmutthals dringt sie als hoher Baum, den Engadiner Arven vergleichbar, bis zu 7200′ hinan (darüber liegende Höhe am See 7542′ Z.), wo Pedicularis incarnata, Gentiana brachyphylla Vill. und Potentilla minima Hll. beginnen, bei einer mittlern Jahres-Temperatur also von etwa 0,5°. [3])

Während hiernach die oberen Grenzen von Lärche und Arve ziemlich zusammenfallen, unterscheiden sich beide Bäume wesentlich durch die untere Grenze. Indess im Unterwallis die Lärche schon bei 1200′, ob Sitten bei 3484′ beginnt, fängt ob Zermatt die Arve erst in der Mitte des 1000′ über die Visp ansteigenden ersten Thalabhangs, also bei 6000′ an in geschlossenem Walde aufzutreten. Von da

---

1) Phys. Alp. II, 594.
2) Eod. II, 28: 6822′.
3) Schlagintw. II, 598.

an aufwärts verdrängt sie jedoch die Lärche, so dass man am Riffel und in Zmutt versucht ist zu glauben, dass die Lärche da ihre obere Grenze erreiche, wo die Arve erst beginne. Dass dem nicht so ist, zeigen die angegebenen Maxima für erstern Baum. Im Gegentheil, ich halte die Arve für einen zartern Baum als die Lärche. Letztere schmiegt sich allen möglichen Wintertemperaturen an; die Arve beginnt erst da, wo ein hinlänglicher Schneefall sie während der ganzen kalten Zeit schützend umhüllt: also in der Höhe; sie liebt ferner Nordabhänge und steigt an diesen höher als an südlichen, so in Zmutt [1]), weil an jenen der Schnee länger bleibt und mehr sich anhäuft. — Die Arve gleicht also dem Rhododendron, das in der Tiefe nicht, wie man glauben sollte, von der Wärme, sondern durch den kalten, schneelosen Winter getödtet wird [2]); sie scheut die Temperaturvariationen mehr als die überall aushaltende, robustere Lärche.

Wie bei Rebe und Roggen, so bietet vor Allem der Südabhang des Rosa für die Lärchengrenze von Wallis analoge Höhenzahlen; nach den Schlagintweit [3]) ist hier das Mittel 6600′; als Maximum giebt v. Welden [4]) 7158′, an der Betta-Alp.

Der übrige Südabfall der Alpen bleibt auch hier zurück: Hautes-Alpes, wohl im Mittel, 6300′ [5]), Venetianische Alpen Maximum 6300′ [5]), Monte Legnone 6484′ [6]); und einzig in der Nachbarschaft des so stark gehobenen, durch

[1]) Was auch Mohl: Bot. Zeitung 1843, pg. 445, und Schlagintw. I, 504 bemerken.
[2]) DC. f. I, 325.
[3]) Phys. Unt. Alp. II, 594.
[4]) Monte Rosa pg. 90.
[5]) Schlagintw. cit.
[6]) Heer, Flora 1844.

seine Thalbildung dem Rosa ähnlichen Engadin treffen wir gleiche Höhen: Münsterthal 7149′, Stelvio 7280′ [1])

Nach der Betrachtung der Verhältnisse, in welchen der Wald in Wallis auftritt, mag es passlich sein, nach Anleitung Mohls [2]) einige Vergleichungen mit dem Getreide zu machen:

So hoch auch die Coniferen ansteigen, werden sie doch relativ von dem zarten Getreide weit übertroffen. Als perennirende, vom Winter abhängige Gewächse können jene nicht das extravagante Ansteigen über ihre Mittelgrenze wagen, wie dieses: 510′ ist die grösste Höhe der Lärchenmaxima über dem Mittel. — Von allen Pflanzen ist es daher der Roggen, der am Rosa relativ am höchsten steigt: In der nördlichen Schweiz hält sich im Mittel das Getreide 2800′ unter der Baumgrenze (5500′ Wahlenb.); am Rosa nähert es sich derselben (5000′ und 6500′ Schlagintweit) bis zur geringen Distanz von 1500′. — Ja in der nördl. Schweiz ist der Unterschied von der Getreide- zur Schneegrenze (8200′) 5500′, am Rosa nur (9000′ Schneegrenze) 4006′. — Die obersten Aecker in Finelen liegen sogar nur 880′ unter der obersten Lärche daselbst, und unter der localen Schneegrenze, am Rimpfischgrat [3]), nur 2830′.

Es ist diess ein neuer, starker Beweis für den constanten Sommer und die starke Insolation am Rosa, — die eine Pflanze, welche dem Winter nicht ausgesetzt ist, so sehr begünstigt. Daher denn auch das völlige Zusammentreffen des Roggens mit den perennirenden, eine bestimmte Region einhaltenden Alpenpflanzen, wie Artemisia Mutellina Vill., Leontopodium etc. [4]) am Gorner Gletscher. — Diese

[1]) Heer, Flora 1844.
[2]) Bot. Zeitung 1843, pg. 430.
[3]) Schlagintw. II, 596.
[4]) Mohl, Bot. Zeitung 1843.

steigen nicht herab zum Roggen, sondern der Roggen schiebt sich, den Sommer benutzend, bis zu ihnen hinauf.

Wo nun der Wald in so bedeutende Höhen, wie am Rosa, emporstrebt, da kann man mit Fug behaupten, dass er Wahlenberg's folgende, die *Alpine Region*, in sich aufgenommen hat. Zwar findet sich auch hie und da in Wallis eine über den Bäumen sich hinziehende Gebüschzone von Weidenarten und Rhododendron: sehr oft aber, am Rosa besonders, gehen die Bäume ganz so hoch als die irgendwie namhaften Massen jener Sträucher, die dann, in zahlreichen Species, eine Art von Unterholz im Walde bilden.

Ueber dem Walde hören dann auch diese Sträucher auf, und wenn auch einzelne handhohe Salices und Wachholder darüber sich finden, so wäre es doch ganz unnatürlich, darauf die Unterscheidung einer getrennten Hauptregion zu bauen [1]): ein Begriff, der sich doch auch äusserlich und sichtbar markirt darstellen muss, um gerechtfertigt zu sein.

Wenn schon die Waldregion von Wallis, wie alle Coniferenbestände, arm an begleitenden Pflanzen ist, so bietet sie doch einige bemerkenswerthe Erscheinungen:

Auch sie hat, namentlich in ihren tiefer gegen die Weinberge absteigenden Lagen, eine bedeutende Zahl von Nordgrenzen [2]).

Für Unter- und Mittelwallis ist besonders zu nennen das sonderbare, flüchtige *Geranium Bohemicum* L., das ich auf Joux-brûlées bei 5000′, und ob Lens in gleicher Höhe fand. — Diese Art hat in Wallis eine einzige chemische Localität: die Kohle. — Fast mit Sicherheit erscheint, wo die Hirten im Walde ein Feuer angefacht, das Geranium, um nach kurzem Bestehen wieder zu verschwinden. — Wal-

[1]) Zumal da fast alle Hochalpenpflanzen Sträucher sind (vid. p. 101).

[2]) Z. B. Galium pedemontanum All. Achillea tomentosa L. etc.

lis zählt zu den ausgedehnteren Localitäten dieser von Nordost nach Südwest [1]) seltsam zerstreuten, oft erlöschenden, oft wieder auftauchenden Art.

Im obern Rawylthal etc. zieht sich an der Baumgrenze die breite Zone eines dichten, Massen gelber Blüthen zeigenden Zwergwaldes hin. Es ist *Spartium radiatum L.*, mit einzelnen Stämmchen von *Cytisus alpinus* Mill., letzterer bis 15′ hoch.

Etwas über dieser Buschzone des Rawylthals, „à la Croumaclire" und an einem analogen Punkt des Massathals bildet ein ästiger, noch zu bestimmender *Asphodelus* natürliche Wiese.

In Saas bietet der Wald die Linnea, mit der auf das System des Rosa beschränkten Campanula excisa Schl.[2]) — Ononis rotundifolia L., Lychnis Flos Jovis Lam., Geranium aconitifolium L'Herit., Viola pinnata L., Echinospernum deflexum Lehm. sind ferner noch nennenswerthe Waldbewohner.

III. Region der Alpenwaiden,

Begrenzt durch die in ungleichen Undulationen hinstreichende *Schneelinie,* in durchschnittlicher Erhebung (Rion) von 8492′, am Rosa von 9000′, ein Mittel, das in den Alpen nur am Südabhang des Rosa, mit 9200′, überboten wird, während das Dauphiné nur 8800′, die nördl. Schweiz nur 8200′ ergeben[3])

Es versteht sich, dass, nach den Jahrgängen freilich sehr verschieden, die Maxima noch viel höher streichen. Während im Walde aus den schwer verwesenden Nadeln und Zweigen der Coniferen ein den übrigen Pflanzen un-

[1]) Vergl. Nyman, Sylloge 218. Kch., Taschenb. 105. Bertol. VII, 219.
[2]) Südabhang Bertol. II, 462.
[3]) Nach Schlagintw. II, 596.

günstiges Terrain sich aufschichtet, nimmt die Flora mit dem Beginn der baumlosen Region einen neuen Aufschwung[1]; — und noch zeigt sich die Spur der Menschenhand in einzelnen Wiesen, so am Abhang des Riffel gegen 6900', wo als Leitpflanze menschlicher Arbeit Colchicum autumnale L. sich bis in die Gesellschaft der Oxytropis Lapponica Gd. hinauf wagt, zwar als kleinere Varietät, aber durch stumpfe Blätter und ungleichzeitige Frucht von C. alpinum DC. deutlich verschieden.

Allmälig aber verlieren sich die Kräuter nach der Höhe zu, die zerstreuten fusshohen Weidenbüsche hören auf, und auf den Rücken und Gräten zeigt sich die letzte, die eigentliche Hochalpen-Vegetation, die am Rosa sich sehr hoch zwischen und über den Schnee erhebt. — Rion fand am Matter Joch bei 10,461', die Schlagintweit am Weissthor bei 11,138', am Rosa-Gipfel bei 11,462', ja am Südhang der Vincentpyramide bei 11,770' noch Phanerogamen, also höher als die Gipfel aller andern europäischen Gebirge, so dass hier die Vergleichung aufhört.[2])

Man ist gewohnt, diese Hochalpenflora zu betrachten als einen Verein von Kräutern, deren Vegetationsorgane um so kleiner werden, je mehr sie sich gegen die Schneeregion erheben.

Das hat jedoch nur für eine sehr kleine Anzahl, für die Gletscherpflanzen, d. h. die im nassen Geröll der Moränen lebenden Arten: wie mehrere Ranunceln, Viola cenisia, Linaria alpina, rothe Saxifragen etc. seine Richtigkeit; für die Flora der Gräte, Rücken und Felsen, also für die weitaus grösste Anzahl, ist dem streng genommen nicht so:

---

[1]) Rion, Eröffn. R. 1852, pg. 20: „la flore n'y cède pour le nombre des espèces qu'à celle des cultures.“

[2]) In den Nordalpen, am Urirothstock, fand ich bei 9000' den letzten Ranunculus glacialis L., Heer im Engadin bei 10,700' die letzten Phanerogamen.

Die Hochalpenzone ist vielmehr wiederum eine wahre Strauchzone, beherbergt fast ohne Ausnahme perennirende, holzige Zwergsträucher, deren Stämme, sehr verastet und oft von hohem Alter, freilich unterirdisch sich ausbreiten und bloss ihre Zweige einige Linien hoch dem Licht aussetzen, um ihre Blätter und Blüthen zu entfalten. — Diese belaubten Endzweige sind es, welche so häufig Alpenkräuter genannt werden, während die oft zolldicken Stämme mit vielen Jahresringen dem Auge verborgen bleiben.

So stark ist die Tendenz der Stammbildung und eines unterirdischen Lebens in diesen Regionen, dass hier Gattungen, die im Tiefland nicht anders als in jährigen oder wenigstens krautigen Arten vorkommen, hier oben in halbstrauchigen Species auftreten.[1])

Und dieser Eigenthümlichkeit sind denn auch die Alpenpflanzen sehr benöthigt. Während sich in den untern Lagen die Vegetationsperiode ungestört bis zur Fruchtreife verlängert, kann hier jede Nacht dieselbe unterbrechen, und allein ihrem entwickelten unterirdischen Leben haben die Alpenpflanzen den Sieg in diesem fortwährenden Kampfe zu danken. — Kaum können sie die Blüthe entfalten, kaum ihre Zweige um ein Glied, eine Schuppenreihe verlängern, und es ist noch zu wenig hervorgehoben, wie selten die eigentlichen Subnivalpflanzen[2]) ihre Früchte reifen.[3])

---

[1]) So kann man die Neogaya simplex Meissn. fast als strauchige Dolde betrachten, und die in der Ebene einjährigen Draben und Androsace erreichen in Draba Johannis Host, sclerophylla Gd. etc., Androsace carnea L., glacialis Hppe. etc. eine Art Holzstamm, sowie selbst die Seggen in Carex nigra All. etc.

[2]) Wahlenberg.

[3]) Daher die mangelhafte Kenntniss derselben, daher die lang dauernde Verwirrung der Synonymik von Eritrichium Schrad., und die noch bestehende für die rothen und weissen Thlaspi des Rosa; daher die Aufstellung des Genus Rhizobotrya Tausch.

Aus dieser vorwiegenden Wurzelvermehrung erklärt sich denn auch die geringe Zahl der Individuen bei zahlreichen Arten. Die Hochalpenvegetation zeichnet sich aus durch bunte Mischung, d. h. durch das Beisammensein weniger Exemplare vieler verschiedener Arten auf kleinem Areal, ja an den höchsten Standorten, durch insulare Absonderung einzelner Gruppen, selbst auf günstigem Terrain; durch vegetabilische Oasen.[1]) Die neben einander stehenden Pflanzen vermögen die sie trennenden Räume nicht mehr auszufüllen, sich zu nähern und sich so zu einem Teppich zu verweben.

Gesellschaftliche Arten besitzt daher die höchste Flora nicht: denn nur durch Versamung oder sehr lebhafte Sprossung vermag eine Species grosse Räume ausschliesslich in Besitz zu nehmen. — Hier aber treten erst nach langer Zeit die spärlichen Ausläufer selbstständig auf, in ungünstigen Jahren geht die Vermehrung gar nicht von Statten, und keine Pflanzen sind dem Ausrotten so ausgesetzt als diese.

Wenn also *bunte Mischung der Arten* im Clima aller Hochalpen bedingt ist, so potenzirt sich nun diese Erscheinung für Wallis, vor Allem für das Rosa-Gebirge, überraschend: die Zahl der Species im Verhältniss zum Raum erreicht hier für die ganze Alpenkette das Maximum. Seit Murrith hat diese Mannigfaltigkeit jene Region und ihre Pflanzen berühmt gemacht, und wir bewegen uns desshalb hier auf bekannterm Boden als bisher.

Einen Einblick zu gewinnen in das Wesen, vielleicht auch in die Ursachen dieser Erscheinung, ist hier die Aufgabe.

Die Annäherung der Hochalpenflora an die *Polarflora* durch viele identische Arten ist bekannt. Diese Annäherung nun ist in Wallis bedeutender als in den nördl. Schweizer

[1]) Heer

Alpen: viele nordische Arten überspringen nicht nur die niedrigen Ländermassen von Norwegen an südlich, sondern auch die kühlern, scheinbar nordischern Alpen der mittlern Schweiz, um sich vorzugsweise, ja oft allein in Wallis wieder zu finden.[1])

Beispiele:

Juncus arcticus Wild. Tofjeldia borealis Wahlb. Potentilla multifida L. und nivea L.[2]) Carex bicolor All.[3]) C. incurva Lightf.[4]) C. ustulata Wahlb. Lychnis alpina L. Oxytropis Lapponica Gd., die, in Lappland selbst selten, in Wallis ihre eigentliche Heimath hat, nicht nur in den zwei Rosathälern, sondern selbst in der Nordkette ob Lens.[5]) Zwei vereinzelte Standorte im Engadin[6]), und einer in Frankreich[7]) beendigen ihr Vorkommen. — Salix arbuscula L., Lapponum L., glauca L.[8]), Myrsinites L.; Saxifraga cernua L. Saanen und Lens; Alsine biflora Wahlenb., am Pol verbreitet, ausserdem einzig an der Arête d'Alesse, 7500', und Albula.[9])

Neben diese Polaren stellt sich eine grössere Zahl solcher Arten, die in Wallis, zumal am Rosa, ihre *östliche Grenze* erreichen: d. h. welche von den Pyreneen, den französischen und piemontesischen Alpen her bis an den grossen Eckpfeiler der Westalpen, den Rosa, anrücken, und weiterhin nach Osten fehlen.

---

[1]) Dass hier und auch fernerhin die Verhältnisse der östlichen Alpen (Tyrol bis Oesterreich) nicht berücksichtigt sind, ist ein Mangel, der in meiner Unkenntniss ihrer Climatologie seinen Grund hat.

[2]) DC. f. II, 1010.

[3]) Eod. I, 435.

[4]) Eod. II, 1011.

[5]) Rion!

[6]) Albula: Moritz. fl. 17. St. Maria: Muret!

[7]) Col de Larche: Loret!

[8]) Wahlenb. helv. XLVII.

[9]) Muret!

Beispiele:

Carex ustulata Wahlb., deren Standort am Glockner zerstört ist[1]) und sich noch am Vizo[2]), in Bagnes (Thomas) und Erins (Rion) findet. — Potentilla multifida L. vom Vizo bis Zermatt. — Oxytropis Gaudini Reut.[3]) vom Ventoux (Martins ann. scienc. s. 2, X)[4]) nach dem Zermattthal. — Carex hispidula Gd. bei Villars d'Arène[5]) und am Riffel. — Silene Vallesia L., vom Ventoux[4]) nach der Allée blanche und Courmajeur, wo ihre Hauptstation (Rion), und dem Zermatt- und Saasthal bei Balen!. — Oxytropis fœtida DC., vom Dauphiné[4]) nach Bagnes (Leresche), Zermatt und Saas: Feen! Trifol. saxatile All., vom Dauph. bis zum Simplon (Leresche). — Colchicum alpinum DC., Apennin, Tenda (Bertol. IV, 274), Dauphiné (Gren. Godr.), Niklaus- und Saasthal, Pommatt (Leresche). — Astragalus aristatus L'Her., Pyreneen, Apennin (Bertol. VIII, 69), Dauphiné, Waadtl, Finelen!. — Valeriana Saliunca All., vom Ventoux[4]) zum Montblanc und nach Piemont (All. I, 1), Freiburger Alpen, Fouly, ob Gonthey, Sion. (Rion). — Saxifraga diapensioides Bell. von Piemont nach Bagnes, pont de Mauvoisin; von Rion noch etwas östlicher, auf Pierre à Voie, entdeckt, wo ich sie selbst bei 7500′ gefunden. — Leontodon crispus Vill., von der Mende an über Dauphiné nach Finelen! (DC. f.). — Senecio uniflorus All., vom Mont Cenis nach Finelen, Feen und dem M. Moro!. — Artemisia nana Gaud., vom Lautaret an (Gr. Godr.) nach Piemont,[6]) dann Moräne des

[1]) Flora 1844, pg. 47.

[2]) Gr. Godr. II, 410.

[3]) Verschieden von der alpinen triflora Hpp. und der caucasischen cyanea M. Bieb.

[4]) DC. f. I, 433.

[5]) Gr. Godr. III, 420.

[6]) All. ped. Tab. IX, 1: „Art. glacialis insignis var.“ I, 169; Art. Boccone var.: Index tabular.

Allaleingletschers!. — Alyssum alpestre L., von Corsica nach dem Mont Cenis [1]); Südabhang des Gornergrats 8100'!. — Viola cenisia L., von Vinadio (Alioth) über den M. Cenis zu den Diablerets, Fouly!, Gemmi (Moritzi). — Androsace carnea L., Pyreneen, Auvergne (Gr. Godr.), Vogesen (Kch.), südwestliche Alpen, Fouly!, Erins (Fröbel), Zermatt!. — Hugueninia tanacetifolia Rb., Pyreneen, Basses Alpes (Loret!), Vizo, Bagnes, Val Ferrot (Muret!).

An diese schliesst sich eine Anzahl von Arten, die zwar in Wallis ihren letzten, ausgedehntern Standort nach Osten zu erreichen, aber mit Ueberspringung des Gotthards noch einen Vorposten im Engadin haben, wo dann erst ihr Vorkommen ganz abgeschlossen ist.

Schon mehrmals wurde die Analogie des Rosa und des Engadin berührt: für die Hochalpenflora ist diese am stärksten, und tritt als neuer Beleg für die geographische und climatische Aehnlichkeit hinzu [2]: — (Massenerhebung, Thalbildung) [3]).

Beispiele:

Geranium aconitifolium L'Her. vom Ventoux nach dem Tenda und M. Cenis [4]); Fouly!, Annivier (Moritzi), Zermatt!

[1]) Bertol. VI, 491. Die Pflanze vom Ventoux, Martins. ann. sc. 2, X, von 500—700 M. vorkommend, ist wohl Al. argenteum Visiani.

[2]) Moritzi fl. 556.

[3]) Eine Menge anderer Arten sind dem Wallis und dem Engadin gemeinsam, die zwar weiter im Osten auch vorkommen, aber der übrigen Schweiz fehlen: überhaupt ist die ganze Physiognomie der Alpenflora beider Thäler dieselbe. — Beispiele: Arenaria Marschlinsii Kch., Salix glauca L., Pedicularis incarnata Jcq., Phyteuma pauciflorum L., Carex microglochin Whlb. bicolor All., Viola pinnata L., Ranunculus rutaefolius L., Erysimum pumilum Gd., Artemisia glacialis L., Alsine rostrata Kch., Draba Thomasii Kch., Eritrichium, Herniaria alpina Vill., Poa caesia Sm., Tofjeldia borealis Wahl., Kœleria hirsuta, Ranunculus parnassifolius L., Gentiana alpina Vill., Juncus arcticus L., Lychnis alpina L. etc.

[4]) DC. f. I, 433.

und Saas!, St. Moritz im Engadin!. — Scirpus alpinus Schl., M. Cenis (Huguenin), Finelen!, Schwarzer See, Sils. — Thalictrum alpestre Gaud., Matmar und Engadin (Muret). — Adenostyles leucophylla Rb., Dauphiné [1]), Finelen!, Bernina (Moritzi flor.). — Oxytropis lapponica Gd., Alsine biflora Wahlenb.

Nun zu den Ursachen der aus diesen Catalogen erhellenden Erscheinung: nämlich des Zusammentreffens vieler polaren mit vielen südwestlichen Species an derselben Localität:

Auch für die Hochalpenregion sind Trockenheit und ununterbrochene Wärme des Sommers Hauptagentien: bis zu diesen Höhen selbst erstreckt sich der Einfluss des Thalclimas, die strahlende wolkenauflösende Wärme, am Rosa durch die Massenerhebung gesteigert. Indem die unterhalb liegende Waldregion die Dünste anzieht und zum Niederschlag bringt, entsteht in der Höhe eine constantere Klarheit des Himmels. Schon in den Nordalpen ist es gewöhnlich, die Gipfel in Sonnenglanz zu sehen, während unten die Nebel haften: am Rosa ist das noch viel mehr der Fall: die Insolation erreicht einen auffallend hohen Grad.[2])

Und dieses trockene, wenigen Niederschlägen ausgesetzte Höhenclima ist es, welches zugleich die nordischen und die westlichen Arten so begünstigt.

Nichts ist falscher, als sich die Höhen Lapplands im Sommer den Regen und Stürmen ausgesetzt zu denken, wie sie Norwegens Westküste heimsuchen; sie sind regenlos und dürre.[3]) — Je mehr nun eine Stelle in den Alpen mit

[1]) DC. f. I, 434.

[2]) Einen Grad, der auch bei scharfer Kälte der menschlichen Haut gefährlich wird.

[3]) Wahlenberg helv. XCIV: „perpetuus ille dies cum calore solis insigni directo (= Insolation) junctus et pluviis copiosis fere liber vegetabilibus quibusdam adeo favet in Lapponia.“

dem Norden in dieser Beziehung Aehnlichkeit hat, desto grösser ist die Zahl identischer Pflanzenarten. Schon am Gotthard bemerkt diess Wahlenberg im Vergleich zur feuchten nördlichen Schweiz[1]); — mit Recht schliesst er von dem Vorkommen der Lappländischen Weiden[2]) in Piemont auf das trockene Clima dieser westlichen Alpen.

Diesen Salices als nordischen und zugleich alpin-südwestlichen Pflanzen reihen sich für Wallis noch andere Arten an, die darum auch in beiden mitgetheilten Listen sich finden.[3]) Dadurch wird die ähnliche Natur beider Gruppen: der nordischen und der südwestlichen Alpenpflanzen, dargethan: beiden ist ein trockener Sommer nöthig, und beide stehen desshalb am M. Rosa beisammen.

Für dieses constante Sommerclima, diese Trockenheit von Luft und Boden, fast einzig dastehend bei solcher Höhe in der Alpenkette, giebt eine organographisch merkwürdige Erscheinung directes Erzeugniss:

Schouw[4]) hat wohl zuerst darauf hingewiesen, dass die Alpenflora sich durch Kahlheit der Organe auszeichne. Mit vollem Recht schreiben Hegetschw. und Heer in ihrer Flora diese Eigenthümlichkeit dem Einfluss der Feuchtigkeit zu, und ich halte eine physikalische Erklärung derselben für möglich:

Bei Pflanzen, die in einer feuchten Atmosphäre leben, kann sich, auch wenn die Oberfläche ihrer Blätter nur beschränkt ist, leicht an diesen die nothwendige Menge von Wasser niederschlagen und so an die Stengel und endlich zur Wurzel gelangen. — Pflanzen aber, die in grosser

---

[1]) Helv. XXIX: „totus mons Isenstock lapidosus et siccus est, plantarumque Lapponicarum feracior quam ullus alius."

[2]) Helv. XCV.

[3]) Carex ustulata Wlb., Potent. multifida L., Oxytropis Lapponica Gd., Alsine biflora Wahlb.

[4]) Z. B. die Erde, die Pflanzen und der Mensch pg. 84.

auf Granit, Mitte Juli am Verblühen. Spitze der Pierre à Voie, auf Kalk, 7591′ Z., in der ersten Juliwoche in voller Blüthe. Auf dem Granitkamm zwischen Fineleu und den Täschalpen, gerade aufgeblüht, wenigstens 7800′. (Höhendifferenz 6350′).

Es wurde schon erwähnt, wie weit am Ventoux, dem isolirten Schlussstein der Basses-Alpes, zwei Breitengrade südlich vom Rosa [1]), die Grenzen aller, auch der Alpenpflanzen, zurückbleiben hinter denen von Wallis. Schon oben wurde die Ursache dieser Erscheinung berührt.

Hier Beispiele:

Silene Vallesia L. In Saas hat sie bei 6300′ die untere Grenze; am Ventoux bei 5184′, die obere bei 5508′.

Saxifraga oppositifolia L., in Wallis kaum unter 8000′, am Ventoux mit einer untern Grenze von 5184′.

Aretia Vitaliana L. und Carex rupestris All., erstere ob Zermatt im Mittel bei 8000′, letztere ob Alesse bei 7000′, am Matmarsee bei 6890′ beginnend, stehen am Ventoux bei 6880′ beisammen.

Oxytropis Gaudini Reut., ob Zermatt nicht unter 8000′; am Ventoux bei 5994′.

Wie für die unterste, so sind auch für die oberste Region noch einige eigenthümliche Arten zu erwähnen:

Schon in der Baumregion beginnend *Campanula excisa* Schl., von Saas! zum Simplon, und nur noch am Südabhang des Rosa.[2])

Alsine herniarioides Rion, zufällig in Saas gefunden; seither nicht wieder.

Carex nov. spec. Reuter, am Riffel.[3])

---

[1]) Martins Ann. sc. nat. s. II. X.

[2]) Bertol. II, 462.

[3]) Von Alioth entdeckt.

Phyteuma humile Schl., ausser am Riffel noch an drei vereinzelten italiänischen Standorten [1]; nicht am Bernina.[2])

Noch sei gedacht des sonderbaren *Lomatogonium* A. Br., einer durchaus östlichen Pflanze, die im Altaï beginnt, im Bolor 39° nördl. Breite sich fortsetzt[3]), herabkommt nach Siebenbürgen[4]); in Tyrol und Kärnthen[5]) und am weitesten westlich im Sand der Visp in Saas! sich einstellt.

Sieht man nun ab von den Einzelnheiten und überblickt das ganze, so grossartig in Länge und Höhe entwickelte Walliser Gebirgsland: so erscheint es herausgehoben aus der Reihe der übrigen Länder gleicher Breite durch die wirksamste Naturkraft: die Wärme.

Nicht aber durch die Wärme, wie sie sich darstellt in bedeutenden Maxima oder in der Erhöhung der mittleren Jahrestemperatur, sondern durch die Art ihrer Vertheilung: durch einen constanten ununterbrochenen Sommer, durch Regenmangel und Lufttrockenheit, endlich durch Klarheit des Himmels und daherige starke Insolation.

Die Ursache dieses Climas ist zu suchen in der so gewaltig entwickelten Thalnatur: eine locale Erscheinung, die für Wallis dieselben Folgen hat, wie sie für das in Vegetation und Weinen so ähnliche Ungarn[6]) durch eine grosse

---

[1]) Bertol. II, 534.

[2]) Muret.

[3]) Lehmann. vid. Petermann. Geogr. Mitth. 1855, pg. 166.

[4]) Nyman syll. 110.

[5]) v. Hausmann fl. 586.

[6]) Folgende gemeinsame Typen mögen auf die Aehnlichkeit der Flora des Wallis und der ungarischen Ebene hinweisen:

Bulbocodium. Spartium radiatum L. Carex nitida Hst. Andropogon Gryllus L. Tragus racemosus Dsf. Bromus squarrosus L. Crocus sativus L. Achillea setacea W. K. Xeranthemum. Vesicaria. Crupina vulgaris DC. Podospermum. Scorzonera austriaca Jcq. Orobanche arenaria Bork. Onosma. Galium pedemontanum All. Ononis Natrix L. Lathyrus sphæricus Rtz. Bis zur Opuntia steigert sich freilich die ungarische Flora nicht.

allgemeine Erscheinung: die continentale, östliche Lage, hervorgerufen werden.

Mit Recht hat daher Mohl dem Wallis im Vergleich zu den nordschweizerischen Alpen eine continentale, diesen eine occidentale Natur zugeschrieben: der Gegensatz zwischen Trockenheit und Feuchtigkeit, das Auftreten der sibirischen Birke, Lärche und Arve, das Zurücktreten der westlichen Buche und Tanne in Wallis begründet hinlänglich diese Vergleichung.

Derselben kann man noch eine andere, eben so treffende mit dem Norden beifügen: durch das Erscheinen von Kiefer und Birke, durch das Zurückbleiben von Tanne und Buche, durch die vielen nordischen Alpenpflanzen steht das Walliser Hochland dem Lappländischen weit näher als die Berge der mittlern Schweiz. — Beide Analogien beruhen auf denselben, so oft genannten Ursachen.

Als *spezielle* Wirkungen dieser Ursachen ergeben sich für die *untere Region:* das erste Auftreten der Typen, welche Schouw's Reich der Labiaten und Cayophylleen bezeichnen, und damit eine zahlreiche Liste von Polargrenzen; dann die auf dem schweizerischen Plateau fehlende campestre Flora, die Entfaltung des Kiefernwaldes, viele untere Grenzen und namhafte Erhebung der obern Grenzen. Für die *mittlere Region* Mangel der Buche, Depression der Tanne, Erscheinen der Birke, Lärche und Arve, Vermischung der Wald- und Strauchregion in den höchsten Lagen. — Für die *obersten Höhen* endlich viele nordische und westliche Arten, species sericeæ et tomentosæ, und das Ansteigen von Pflanzen der Tiefregion. — Am Rosa, als der bedeutendsten Massenerhebung, erreichen alle diese Phänomene das Maximum. — Und somit stellt sich Wallis als ein Land dar, welches, statt zur Schweizer Flora, viel natürlicher mit den Thälern und Alpen von Piemont und Dauphiné zu Einem, *Penninischen Florengebiet* gehören würde.

CHEMIE.

Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxiden, Superoxiden und Sauerstoffsäuren und die chemisch gegensätzlichen Zustände des in ihnen enthaltenen thätigen Sauerstoffes.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 23. Juni 1858.)

Der völligen Unwissenheit wegen, in welcher wir dermalen noch über die nächste Ursache der sogenannten katalytischen Phänomene uns befinden, wie auch der an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit halber, dass aus der Aufhellung dieses Dunkels ein nicht kleiner Gewinn für die theoretische Chemie erwachsen würde, ist meinem Dafürhalten nach das bezeichnete Erscheinungsgebiet der Aufmerksamkeit des chemischen Forschers ganz besonders werth.

Es haben desshalb auch schon seit Jahren vor allen diejenigen chemischen Berührungswirkungen, an welchen der Sauerstoff betheiliget ist, mein Interesse auf das Lebhafteste in Anspruch genommen, und ich hoffe, dass es mir gelungen sei, durch die Ermittlung einer Reihe neuer That-

sachen einen Theil des bisher so räthselhaften Feldes der chemischen Contactsphänomene dem Verständniss etwas näher gebracht zu haben.

Vor längerer Zeit schon habe ich es versucht, eine Anzahl den Sauerstoff betreffender katalytischen Erscheinungen auf allotrope Modificationen dieses Elementes zurückzuführen, und ich erlaube mir hier auf die Abhandlung „Ueber den Zusammenhang der katalytischen Phänomene mit der Allotropie" zu verweisen, welche sich im ersten Hefte der Poggendorff'schen Annalen vom Jahrgang 1857 abgedruckt findet.

Ehe ich jedoch in weitere Erörterungen über diesen Gegenstand eintrete, wird es wohl sachdienlich sein, die von mir in neuester Zeit ermittelten Thatsachen mitzutheilen, von denen ich glaube, dass sie in naher Beziehung zu der vorliegenden Frage stehen.

Bekanntlich hat schon Thenard beobachtet, dass das Wasserstoffsuperoxid die Oxide der edlen Metalle vollständig reducire, wie es auch dem französischen Chemiker nicht entgangen ist, dass HO_2 und PbO_2 in Bleioxid, Wasser und Sauerstoffgas sich umsetzen. Wöhler hat gezeigt, dass das Gleiche der Fall sei mit HO_2 und MnO_2, und überdiess noch die in theoretischer Hinsicht so äusserst wichtige Thatsache ermittelt, dass zur vollständigen gegenseitigen Katalyse dieser beiden Superoxide von Jedem derselben ein Equivalent erfordert werde.

Ganz in die gleiche Klasse der chemischen Contactsphänomene gehören nach meinem Ermessen die im Nachstehenden beschriebenen Thatsachen.

Ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxid. Wird unter dem Berührungseinflusse des Phosphors atmosphärischer Sauerstoff so stark ozonisirt, dass ein in ihn gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich tief schwarzblau sich färbt und schüttelt man

diesen, durch Wasser von jeder Säurespur vorher befreiten Sauerstoff mit Wasserstoffsuperoxid zusammen, so verschwindet bald im Versuchsgefässe der so eigenthümliche Ozongeruch und hat besagter Sauerstoff zu gleicher Zeit auch das Vermögen eingebüsst, das vorhin erwähnte Reagenspapier zu bläuen, die Indigotinctur zu zerstören oder irgendwelche der bekannten Oxidationswirkungen des ozonisirten Sauerstoffes hervorzubringen.

Behandelt man eine gegebene Menge Wasserstoffsuperoxides mit einer hinreichend grossen Quantität ozonisirten Sauerstoffes, so wird dasselbe zu HO reducirt, aus welchen Thatsachen erhellt, dass bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander der ozonisirte Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt und auch der im Wasserstoffsuperoxid enthaltene active Sauerstoff als gewöhnlicher in Freiheit gesetzt wird.

Für Diejenigen, welche diesen Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, dass die vollständige Zersetzung von HO_2 am sichersten und raschesten so erkannt wird, dass man dem mit ozonisirtem Sauerstoff behandelten Wasserstoffsuperoxid eine kleine Menge Jodkaliumkleisters beimischt und diesem Gemeng einen Tropfen Eisenvitriollösung zufügt. Bleibt das Ganze ungefärbt, so findet sich in der geprüften Flüssigkeit kein HO_2 mehr vor; denn wäre hievon auch nur noch die kleinste Spur vorhanden, so würde das Gemeng augenblicklich sich bläuen.

Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxid. Fügt man zu wässriger Uebermangansäure oder einer wässrigen Lösung übermangansauren Kalis Wasserstoffsuperoxid, so trübt sich das Gemisch sofort in Folge der Ausscheidung von Manganoxidhydrat und findet eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas statt. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge von HO_2 auf eine gegebene Quantität der

sachen einen Theil des bisher so räthselhaften Feldes der chemischen Contactsphänomene dem Verständniss etwas näher gebracht zu haben.

Vor längerer Zeit schon habe ich es versucht, eine Anzahl den Sauerstoff betreffender katalytischen Erscheinungen auf allotrope Modificationen dieses Elementes zurückzuführen, und ich erlaube mir hier auf die Abhandlung „Ueber den Zusammenhang der katalytischen Phänomene mit der Allotropie" zu verweisen, welche sich im ersten Hefte der Poggendorff'schen Annalen vom Jahrgang 1857 abgedruckt findet.

Ehe ich jedoch in weitere Erörterungen über diesen Gegenstand eintrete, wird es wohl sachdienlich sein, die von mir in neuester Zeit ermittelten Thatsachen mitzutheilen, von denen ich glaube, dass sie in naher Beziehung zu der vorliegenden Frage stehen.

Bekanntlich hat schon Thenard beobachtet, dass das Wasserstoffsuperoxid die Oxide der edlen Metalle vollständig reducire, wie es auch dem französischen Chemiker nicht entgangen ist, dass HO_2 und PbO_2 in Bleioxid, Wasser und Sauerstoffgas sich umsetzen. Wöhler hat gezeigt, dass das Gleiche der Fall sei mit HO_2 und MnO_2, und überdiess noch die in theoretischer Hinsicht so äusserst wichtige Thatsache ermittelt, dass zur vollständigen gegenseitigen Katalyse dieser beiden Superoxide von Jedem derselben ein Equivalent erfordert werde.

Ganz in die gleiche Klasse der chemischen Contactsphänomene gehören nach meinem Ermessen die im Nachstehenden beschriebenen Thatsachen.

Ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxid. Wird unter dem Berührungseinflusse des Phosphors atmosphärischer Sauerstoff so stark ozonisirt, dass ein in ihn gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich tief schwarzblau sich färbt und schüttelt man

diesen, durch Wasser von jeder Säurespur vorher befreiten Sauerstoff mit Wasserstoffsuperoxid zusammen, so verschwindet bald im Versuchsgefässe der so eigenthümliche Ozongeruch und hat besagter Sauerstoff zu gleicher Zeit auch das Vermögen eingebüsst, das vorhin erwähnte Reagenspapier zu bläuen, die Indigotinctur zu zerstören oder irgendwelche der bekannten Oxidationswirkungen des ozonisirten Sauerstoffes hervorzubringen.

Behandelt man eine gegebene Menge Wasserstoffsuperoxides mit einer hinreichend grossen Quantität ozonisirten Sauerstoffes, so wird dasselbe zu HO reducirt, aus welchen Thatsachen erhellt, dass bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander der ozonisirte Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt und auch der im Wasserstoffsuperoxid enthaltene active Sauerstoff als gewöhnlicher in Freiheit gesetzt wird.

Für Diejenigen, welche diesen Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, dass die vollständige Zersetzung von HO_2 am sichersten und raschesten so erkannt wird, dass man dem mit ozonisirtem Sauerstoff behandelten Wasserstoffsuperoxid eine kleine Menge Jodkaliumkleisters beimischt und diesem Gemeng einen Tropfen Eisenvitriollösung zufügt. Bleibt das Ganze ungefärbt, so findet sich in der geprüften Flüssigkeit kein HO_2 mehr vor; denn wäre hievon auch nur noch die kleinste Spur vorhanden, so würde das Gemeng augenblicklich sich bläuen.

Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxid. Fügt man zu wässriger Uebermangansäure oder einer wässrigen Lösung übermangansauren Kalis Wasserstoffsuperoxid, so trübt sich das Gemisch sofort in Folge der Ausscheidung von Manganoxidhydrat und findet eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas statt. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge von HO_2 auf eine gegebene Quantität der

dung von Sauerstoffgas augenblicklich entfärbt wird in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Reduction des Manganoxides zu Manganoxidul.

Gelöstes Bleisuperoxid und Wasserstoffsuperoxid. Das reine mit Essigsäure vergesellschaftete Bleisuperoxid (siehe die vorhin erwähnte Abhandlung), wie auch die Lösung der Mennige in dieser Säure (ein Gemeng von essigsaurem Bleioxid und essigsaurem Bleisuperoxid), setzt sich mit Wasserstoffsuperoxid rasch in frei werdenden Sauerstoff und essigsaures Bleioxid um, wobei selbstverständlich HO_2 in Sauerstoff und Wasser zerlegt wird.

Gelöstes Silbersuperoxid und Wasserstoffsuperoxid. Bekannt ist, dass sowohl das auf electrolytischem Wege, als auch das mittelst freien ozonisirten Sauerstoffes und metallischen Silbers direct gebildete Silbersuperoxid als solches in kalter Salpetersäure sich löst, damit eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit bildend. Fügt man zu dieser Lösung Wasserstoffsuperoxid, so entfärbt sie sich rasch unter lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas und Ueberführung der beiden Superoxide in HO und AgO, welches letztere natürlich mit der vorhandenen Salpetersäure zu Nitrat sich vereiniget.

Gelöstes Eisenoxid und Wasserstoffsuperoxid. Die wässrigen Lösungen sämmtlicher Eisenoxidsalze verhalten sich gegen das Wasserstoffsuperoxid ähnlich der Chromsäure: auch sie katalysiren HO_2, ohne dass hierbei das Eisenoxid zu Eisenoxidul reducirt würde und der einzige zwischen ihnen und der Chromsäure sich zeigende Unterschied besteht in der schwächern katalysirenden Wirksamkeit der Eisenoxidsalze. Wie aber die Anwesenheit der Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. die gegenseitige Katalyse der Chromsäure und des Wasserstoffsuperoxides ermöglichet, so vermag auch die Gegenwart des Kaliumeisencyanides in den Eisenoxidsalzlösungen die gegenseitige

säure zu Oxid, und selbstverständlich zerfällt hierbei auch das Wasserstoffsuperoxid in Sauerstoff und Wasser.

Bekanntlich können sich unter geeigneten Umständen mehrere metallischen Superoxide als solche mit gewissen Säuren verbinden, wie z. B. diejenigen des Mangans und Bleies mit conzentrirter Essigsäure, das Silbersuperoxid mit kalter Salpetersäure, das Mangansuperoxid mit kalter und conzentrirter Salzsäure, in welchen Lösungen sie sich als äusserst kräftig oxidirende Agentien verhalten, also z. B. die Indigotinctur mit chlorähnlicher Energie zerstören, eine Reihe von Metallen schon in der Kälte oxidiren, den Jodkaliumkleister bläuen u. s. w. (Man sehe meinen Aufsatz „Ueber die Verbindbarkeit metallischer Superoxide mit Säuren" in den Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel erster Theil, Seite 487.)

Alle diese mit Säuren vergesellschafteten Superoxide lassen sich durch Wasserstoffsuperoxid auf das Leichteste zu basischen Oxiden reduciren, wie die besagten Superoxide natürlich ihrerseits auch das Wasserstoffsuperoxid in Sauerstoff und Wasser zerlegen.

Gelöstes Mangansuperoxid und Wasserstoffsuperoxid. Versetzt man das in Essigsäure gelöste tiefbraun gefärbte Mangansuperoxid mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxides, so wird das Gemisch bald vollkommen farblos unter Bildung essigsauren Manganoxidules und lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas. Die dunkelbraune Flüssigkeit, welche man beim Zusammenbringen kalter conzentrirter Salzsäure mit fein gepulvertem Braunstein erhält, entfärbt sich ebenfalls vollständig und rasch beim Vermischen mit einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxides unter Bildung salzsauren Manganoxidules und Entwicklung von Sauerstoffgas. In gleicher Weise verhält sich die kolombinrothe Lösung des schwefelsauren Manganoxides, welche durch Wasserstoffsuperoxid unter Entbin-

dung von Sauerstoffgas augenblicklich entfärbt wird in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Reduction des Manganoxides zu Manganoxidul.

Gelöstes Bleisuperoxid und Wasserstoffsuperoxid. Das reine mit Essigsäure vergesellschaftete Bleisuperoxid (siehe die vorhin erwähnte Abhandlung), wie auch die Lösung der Mennige in dieser Säure (ein Gemeng von essigsaurem Bleioxid und essigsaurem Bleisuperoxid), setzt sich mit Wasserstoffsuperoxid rasch in frei werdenden Sauerstoff und essigsaures Bleioxid um, wobei selbstverständlich HO_2 in Sauerstoff und Wasser zerlegt wird.

Gelöstes Silbersuperoxid und Wasserstoffsuperoxid. Bekannt ist, dass sowohl das auf electrolytischem Wege, als auch das mittelst freien ozonisirten Sauerstoffes und metallischen Silbers direct gebildete Silbersuperoxid als solches in kalter Salpetersäure sich löst, damit eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit bildend. Fügt man zu dieser Lösung Wasserstoffsuperoxid, so entfärbt sie sich rasch unter lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas und Ueberführung der beiden Superoxide in HO und AgO, welches letztere natürlich mit der vorhandenen Salpetersäure zu Nitrat sich vereiniget.

Gelöstes Eisenoxid und Wasserstoffsuperoxid. Die wässrigen Lösungen sämmtlicher Eisenoxidsalze verhalten sich gegen das Wasserstoffsuperoxid ähnlich der Chromsäure: auch sie katalysiren HO_2, ohne dass hierbei das Eisenoxid zu Eisenoxidul reducirt würde und der einzige zwischen ihnen und der Chromsäure sich zeigende Unterschied besteht in der schwächern katalysirenden Wirksamkeit der Eisenoxidsalze. Wie aber die Anwesenheit der Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. die gegenseitige Katalyse der Chromsäure und des Wasserstoffsuperoxides ermögliche, so vermag auch die Gegenwart des Kaliumeisencyanides in den Eisenoxidsalzlösungen die gegenseitige

Katalyse des Eisenoxides und des Wasserstoffsuperoxides zu bestimmen.

Bekanntlich bläuen nur die Eisenoxidulsalze, nicht aber die Oxidsalze die Lösung des Kaliumeisencyanides. Giesst man nun in ein Gemisch von gelöstem salpetersauren, schwefelsauren oder salzsauren Eisenoxid und Kaliumeisencyanid Wasserstoffsuperoxid, so wird unter Sauerstoffgasentwicklung aus der Flüssigkeit Berliner-Blau gefällt, zum Beweise, dass unter den erwähnten Umständen das Eisenoxidsalz in ein Oxidulsalz übergeführt wird und folglich Eisenoxid und Wasserstoffsuperoxid sich gegenseitig katalysiren.

Gelöstes Kupferoxid und Wasserstoffsuperoxid. Die Lösungen der Kupferoxidsalze, z. B. die des Sulfates, Nitrates und Muriates, wirken nicht merklich katalysirend auf das Wasserstoffsuperoxid ein; fügt man aber zu dem Gemisch einer solchen Lösung und HO_2 Kali, so fällt unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung Kupferoxidulhydrat nieder, das aber bald wieder in Kupferoxidhydrat übergeht. Hieraus erhellt, dass das Wasserstoffsuperoxid und das Kupferoxid in dem Augenblicke seiner Abtrennung von der mit ihm verbundenen Säure sich in Wasser, Kupferoxidul und Sauerstoff umsetzen.

Aus den oben angeführten, wie auch aus den bereits von Thenard ermittelten Thatsachen geht somit hervor, dass dem Wasserstoffsuperoxid das Vermögen zukommt, schon bei gewöhnlicher Temperatur aus einer nicht kleinen Anzahl von Verbindungen entweder deren ganzen Sauerstoffgehalt oder nur einen Theil desselben in Freiheit zu setzen, indem HO_2 dabei selbst die Hälfte seines eigenen Sauerstoffes verliert.

Ganz besondere Beachtung verdient nun die Thatsache, dass die durch das Wasserstoffsuperoxid katalysirten Oxide, Superoxide und Säuren entweder all ihren Sauerstoff, wie das Silber- oder Goldoxid, oder nur einen Theil desselben,

wie das Bleisuperoxid oder die Uebermangansäure im activen Zustande enthalten, wie diess aus dem ausgezeichneten oxidirenden Vermögen dieser Verbindungen deutlich genug erhellt Aus dem gleichen Grunde lässt sich das Nämliche auch von der Hälfte des im Wasserstoffsuperoxid enthaltenen Sauerstoff sagen.

Eine zweite eben so beachtenswerthe Thatsache ist die, dass nach meinen Untersuchungen der durch die gegenseitige Katalyse der erwähnten Verbindungen in Freiheit gesetzte Sauerstoff durchaus nicht mehr activ ist, sondern ganz so wie der aus den gleichen Verbindungen unter dem Einflusse der Wärme entwickelte — d. h. wie gewöhnlicher Sauerstoff sich verhält.

Hieraus erhellt sonach, dass das Wasserstoffsuperoxid auf die Uebermangansäure, Bleisuperoxid u. s. w., und umgekehrt die Uebermangansäure u. s. w. auf das Wasserstoffsuperoxid eben so wie die Wärme einwirkt.

Meine eigenen und Marignac's Versuche haben gezeigt, dass auch der freie ozonisirte Sauerstoff bei erhöheter Temperatur in gewöhnlichen übergeführt wird; es bringt daher obigen Angaben gemäss HO_2 auf den freien ozonisirten Sauerstoff die gleiche Wirkung hervor, welche die Wärme verursacht, wie umgekehrt besagter Sauerstoff ähnlich der Wärme auch den activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides in gewöhnlichen oder unthätigen verwandelt.

Man könnte auch sagen, dass das Wasserstoffsuperoxid sowohl zum freien ozonisirten — als auch zu dem activen Sauerstoff der Uebermangansäure, des Bleisuperoxides u. s. w. wie ein oxidirbarer oder reducirender Körper, z. B. also wie die schweflichte Säure sich verhalte, welche bekanntlich den freien ozonisirten Sauerstoff augenblicklich zum Verschwinden bringt, wie auch die Lösungen der Uebermangansäure, des essigsauren Mangansuperoxides u. s. w. sofort entfärbt, wobei sie sich durch Aufnahme des freien

oder gebundenen activen Sauerstoffes zu Schwefelsäure oxidirt. Der Unterschied zwischen SO_2 und HO_2 besteht nur darin, dass bei Anwendung der schweflichten Säure sowohl der freie ozonisirte — als auch der gebundene active Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. wieder eine chemische Verbindung eingeht, während durch das Wasserstoffsuperoxid dieser gleiche Sauerstoff in gewöhnlichen verwandelt und eben dadurch in Freiheit gesetzt wird.

Da bei den besprochenen Katalysen zu gleicher Zeit auch der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides als unthätiger entbunden und nach den von Wöhler erhaltenen Ergebnissen auf ein Equivalent Mangansuperoxides ein Equivalent Wasserstoffsuperoxides katalysirt wird, so gibt diese Thatsache der Vermuthung Raum, dass der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxid, zur Hälfte aus der Uebermansäure, Bleisuperoxid u. s. w. stamme, und somit auch, dass ein Equivalent freien ozonisirten Sauerstoffes und ein Equivalent Wasserstoffsuperoxides in zwei Equivalente gewöhnlichen Sauerstoffes und ein Equivalent Wassers sich umsetzen. Vorläufige über diesen Gegenstand von mir angestellte Versuche haben Ergebnisse geliefert, welche der ausgesprochenen Vermuthung nicht widersprechen; ich behalte mir jedoch vor, den fraglichen Punkt später durch genaue Versuche festzustellen, welcher, wie man leicht einsieht, in theoretischer Hinsicht von nicht geringer Bedeutung ist.

Dem Gesagten gemäss sieht es also so aus, als ob der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides sowohl zum freien ozonisirten — als auch zu dem gebundenen activen Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. (um die Berzelius'sche electro-chemische Sprache zu reden) wie ein electro-positives Element sich verhalte, und ein Equivalent desselben mit einem Equivalente des freien ozonisirten oder

sachen einen Theil des bisher so räthselhaften Feldes der chemischen Contactsphänomene dem Verständniss etwas näher gebracht zu haben.

Vor längerer Zeit schon habe ich es versucht, eine Anzahl den Sauerstoff betreffender katalytischen Erscheinungen auf allotrope Modificationen dieses Elementes zurückzuführen, und ich erlaube mir hier auf die Abhandlung „Ueber den Zusammenhang der katalytischen Phänomene mit der Allotropie" zu verweisen, welche sich im ersten Hefte der Poggendorff'schen Annalen vom Jahrgang 1857 abgedruckt findet.

Ehe ich jedoch in weitere Erörterungen über diesen Gegenstand eintrete, wird es wohl sachdienlich sein, die von mir in neuester Zeit ermittelten Thatsachen mitzutheilen, von denen ich glaube, dass sie in naher Beziehung zu der vorliegenden Frage stehen.

Bekanntlich hat schon Thenard beobachtet, dass das Wasserstoffsuperoxid die Oxide der edlen Metalle vollständig reducire, wie es auch dem französischen Chemiker nicht entgangen ist, dass HO_2 und PbO_2 in Bleioxid, Wasser und Sauerstoffgas sich umsetzen. Wöhler hat gezeigt, dass das Gleiche der Fall sei mit HO_2 und MnO_2, und überdiess noch die in theoretischer Hinsicht so äusserst wichtige Thatsache ermittelt, dass zur vollständigen gegenseitigen Katalyse dieser beiden Superoxide von Jedem derselben ein Equivalent erfordert werde.

Ganz in die gleiche Klasse der chemischen Contactsphänomene gehören nach meinem Ermessen die im Nachstehenden beschriebenen Thatsachen.

Ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxid. Wird unter dem Berührungseinflusse des Phosphors atmosphärischer Sauerstoff so stark ozonisirt, dass ein in ihn gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich tief schwarzblau sich färbt und schüttelt man

diesen, durch Wasser von jeder Säurespur vorher befreiten Sauerstoff mit Wasserstoffsuperoxid zusammen, so verschwindet bald im Versuchsgefässe der so eigenthümliche Ozongeruch und hat besagter Sauerstoff zu gleicher Zeit auch das Vermögen eingebüsst, das vorhin erwähnte Reagenspapier zu bläuen, die Indigotinctur zu zerstören oder irgendwelche der bekannten Oxidationswirkungen des ozonisirten Sauerstoffes hervorzubringen.

Behandelt man eine gegebene Menge Wasserstoffsuperoxides mit einer hinreichend grossen Quantität ozonisirten Sauerstoffes, so wird dasselbe zu HO reducirt, aus welchen Thatsachen erhellt, dass bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander der ozonisirte Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt und auch der im Wasserstoffsuperoxid enthaltene active Sauerstoff als gewöhnlicher in Freiheit gesetzt wird.

Für Diejenigen, welche diesen Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, dass die vollständige Zersetzung von HO_2 am sichersten und raschesten so erkannt wird, dass man dem mit ozonisirtem Sauerstoff behandelten Wasserstoffsuperoxid eine kleine Menge Jodkaliumkleisters beimischt und diesem Gemeng einen Tropfen Eisenvitriollösung zufügt. Bleibt das Ganze ungefärbt, so findet sich in der geprüften Flüssigkeit kein HO_2 mehr vor; denn wäre hievon auch nur noch die kleinste Spur vorhanden, so würde das Gemeng augenblicklich sich bläuen.

Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxid. Fügt man zu wässriger Uebermangansäure oder einer wässrigen Lösung übermangansauren Kalis Wasserstoffsuperoxid, so trübt sich das Gemisch sofort in Folge der Ausscheidung von Manganoxidhydrat und findet eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas statt. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge von HO_2 auf eine gegebene Quantität der

erwähnten colombinrothen Lösungen werden diese gänzlich entfärbt, zum Beweise der Zersetzung aller vorhanden gewesenen Uebermangansäure, und kaum wird es der ausdrücklichen Erwähnung bedürfen, dass hierbei auch das angewendete Wasserstoffsuperoxid in Sauerstoffgas und Wasser zerfällt, so dass also die stattfindende Katalyse eine gegenseitige ist.

Versetzt man die Lösung der Uebermangansäure oder ihres Kalisalzes mit etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure, so reducirt zugefügtes Wasserstoffsuperoxid die Metallsäure vollständig zu Manganoxidul, welches als Sulfat oder Nitrat in der Flüssigkeit gelöst bleibt, woher es kommt, dass das anfänglich tiefrothe Gemisch nach kurzer Zeit vollkommen klar und farblos wird.

Chromsäure und Wasserstoffsuperoxid. Chromsäurelösung mit Wasserstoffsuperoxid vermischt färbt sich, wie wohl bekannt, anfänglich blau, bald entwickelt sich jedoch aus dem Gemische Sauerstoffgas und geht die Flüssigkeit durch grün in rothgelb über, nun kein Wasserstoffsuperoxid mehr, sondern nur unveränderte Chromsäure enthaltend; woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen das Wasserstoffsuperoxid allein katalysirt wird und die Chromsäure dadurch keinen Sauerstoffverlust erleidet.

Anders aber verhält sich die Sache bei Anwesenheit von SO_3 und NO_5. Wird mit einer schwefelsäure- oder salpetersäurehaltigen Chromsäurelösung Wasserstoffsuperoxid vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit ebenfalls blau, welche aber bald unter lebhafter Sauerstoffgasentwickelung dauernd grün wird in Folge des unter diesen Umständen sich bildenden schwefelsauren oder salpetersauren Chromoxides. Wie also bei Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. die Uebermangansäure durch Wasserstoffsuperoxid vollständig zu Manganoxidul reducirt wird, so auch die Chrom-

säure zu Oxid, und selbstverständlich zerfällt hierbei auch das Wasserstoffsuperoxid in Sauerstoff und Wasser.

Bekanntlich können sich unter geeigneten Umständen mehrere metallischen Superoxide als solche mit gewissen Säuren verbinden, wie z. B. diejenigen des Mangans und Bleies mit conzentrirter Essigsäure, das Silbersuperoxid mit kalter Salpetersäure, das Mangansuperoxid mit kalter und conzentrirter Salzsäure, in welchen Lösungen sie sich als äusserst kräftig oxidirende Agentien verhalten, also z. B. die Indigotinctur mit chlorähnlicher Energie zerstören, eine Reihe von Metallen schon in der Kälte oxidiren, den Jodkaliumkleister bläuen u. s. w. (Man sehe meinen Aufsatz „Ueber die Verbindbarkeit metallischer Superoxide mit Säuren" in den Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel erster Theil, Seite 487.)

Alle diese mit Säuren vergesellschafteten Superoxide lassen sich durch Wasserstoffsuperoxid auf das Leichteste zu basischen Oxiden reduciren, wie die besagten Superoxide natürlich ihrerseits auch das Wasserstoffsuperoxid in Sauerstoff und Wasser zerlegen.

Gelöstes Mangansuperoxid und Wasserstoffsuperoxid. Versetzt man das in Essigsäure gelöste tiefbraun gefärbte Mangansuperoxid mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxides, so wird das Gemisch bald vollkommen farblos unter Bildung essigsauren Manganoxidules und lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas. Die dunkelbraune Flüssigkeit, welche man beim Zusammenbringen kalter conzentrirter Salzsäure mit fein gepulvertem Braunstein erhält, entfärbt sich ebenfalls vollständig und rasch beim Vermischen mit einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxides unter Bildung salzsauren Manganoxidules und Entwicklung von Sauerstoffgas. In gleicher Weise verhält sich die kolombinrothe Lösung des schwefelsauren Manganoxides, welche durch Wasserstoffsuperoxid unter Entbin-

lichen Sauerstoff umsetzen und müssen $BaO,\overset{o}{\oplus}$ und $HO,\overset{o}{\oplus}$ gleichgültig gegen einander bleiben, weil nur $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\ominus}$, nicht aber $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\oplus}$ und eben so wenig $\overset{o}{\ominus}$ und $\overset{o}{\ominus}$ zu O sich auszugleichen vermögen.

Aus der Annahme, dass die Zustände des in den beiden Superoxidgruppen enthaltenen activen Sauerstoffes einander polar entgegengesetzte seien und die gegenseitige Katalyse des Wasserstoffsuperoxides und der Superoxide der ersten Gruppe auf einer Ausgleichung oder Aufhebung dieser gegensätzlichen Zustände beruhe, würde aber ganz allgemein folgen, dass unter geeigneten Umständen jedes Ozonid zu jedem Antozonid gerade so wie das Mangansuperoxid zu dem Wasserstoffsuperoxid sich zu verhalten hätte, d. h. dass sie sich gegenseitig katalysirten. Und wie man leicht einsieht, würde aus der besagten Annahme noch die weitere Folgerung zu ziehen sein, dass jedes Ozonid gegen jedes andere Ozonid, wie auch jedes Antozonid gegen jedes andere Antozonid, wie das Wasserstoffsuperoxid gegen das Bariumsuperoxid und das Mangansuperoxid gegen das Bleisuperoxid sich verhalten, d. h. wirkungslos bleiben sollte.

Sehen wir nun, wie die Sache in der Wirklichkeit sich verhält.

Da mit wenigen Ausnahmen sämmtliche Ozonide und Antozonide feste Körper sind und gemäss der alten chemischen Regel „corpora non agunt nisi soluta“, so steht nicht zu erwarten, dass ein festes Ozonid auf ein festes Antozonid katalysirend einwirken werde. In der That lehrt auch die Frfahrung, dass aus einem noch so innigen Gemeng, z. B. von Barium- und Silbersuperoxid, keine Spur von Sauerstoff sich entbindet. Schon anders aber verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Wasser. Uebergiesst

Katalyse des Eisenoxides und des Wasserstoffsuperoxides zu bestimmen.

Bekanntlich bläuen nur die Eisenoxidulsalze, nicht aber die Oxidsalze die Lösung des Kaliumeisencyanides. Giesst man nun in ein Gemisch von gelöstem salpetersauren, schwefelsauren oder salzsauren Eisenoxid und Kaliumeisencyanid Wasserstoffsuperoxid, so wird unter Sauerstoffgasentwicklung aus der Flüssigkeit Berliner-Blau gefällt, zum Beweise, dass unter den erwähnten Umständen das Eisenoxidsalz in ein Oxidulsalz übergeführt wird und folglich Eisenoxid und Wasserstoffsuperoxid sich gegenseitig katalysiren.

Gelöstes Kupferoxid und Wasserstoffsuperoxid. Die Lösungen der Kupferoxidsalze, z. B. die des Sulfates, Nitrates und Muriates, wirken nicht merklich katalysirend auf das Wasserstoffsuperoxid ein; fügt man aber zu dem Gemisch einer solchen Lösung und HO_2 Kali, so fällt unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung Kupferoxidulhydrat nieder, das aber bald wieder in Kupferoxidhydrat übergeht. Hieraus erhellt, dass das Wasserstoffsuperoxid und das Kupferoxid in dem Augenblicke seiner Abtrennung von der mit ihm verbundenen Säure sich in Wasser, Kupferoxidul und Sauerstoff umsetzen.

Aus den oben angeführten, wie auch aus den bereits von Thenard ermittelten Thatsachen geht somit hervor, dass dem Wasserstoffsuperoxid das Vermögen zukommt, schon bei gewöhnlicher Temperatur aus einer nicht kleinen Anzahl von Verbindungen entweder deren ganzen Sauerstoffgehalt oder nur einen Theil desselben in Freiheit zu setzen, indem HO_2 dabei selbst die Hälfte seines eigenen Sauerstoffes verliert.

Ganz besondere Beachtung verdient nun die Thatsache, dass die durch das Wasserstoffsuperoxid katalysirten Oxide, Superoxide und Säuren entweder all ihren Sauerstoff, wie das Silber- oder Goldoxid, oder nur einen Theil desselben,

BaO_2 mit hinreichend viel ozonisirter Luft, so wird das Superoxid in Baryt übergeführt, aus welchen Thatsachen erhellt, dass der freie ozonisirte Sauerstoff mit dem gebundenen activen Sauerstoff des Bariumsuperoxides sich gerade so zu gewöhnlichem Sauerstoff ausgleicht, wie er es mit dem thätigen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides thut.

Sind die das Bariumsuperoxid katalysirenden Ozonide in Säuren gelöst, oder wird ein Gemeng von BaO_2 und einem Ozonid, welches mittelst Wasserstoffsuperoxides oder durch Erhitzung zur Salzbasis oder zu Metall reducirt werden kann, mit einer Säure übergossen, so findet die gegenseitige Katalyse von BaO_2 und seinem gegensätzlichen Oxide ungleich rascher und vollständiger statt, als es bei blosser Anwesenheit des Wassers geschieht, wie diess aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Führt man in die tiefbraune Lösung des Mangansuperoxides in Essigsäure fein gepulvertes Bariumsuperoxid ein, so entfärbt sich sofort die Flüssigkeit unter Bildung essigsauren Barytes und Manganoxidules und der lebhaftesten Entwicklung von Sauerstoffgas.

Eben so verhält sich das Bariumsuperoxid gegen die braune Lösung des Silbersuperoxides in Salpetersäure, oder gegen das in Essigsäure gelöste Bleisuperoxid: es entsteht im ersten Falle (wenn nicht zu viel BaO_2 angewendet) Baryt- und Silberoxidnitrat, und im zweiten Baryt- und Bleioxidacetat, natürlich unter lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas.

Behandelt man eine verdünnte Lösung reinen salpetersauren Silberoxides mit Bariumsuperoxid, so setzt sich das Ganze ziemlich rasch in Barytnitrat, metallisches Silber und gewöhnlichen Sauerstoff um.

Giesst man auf ein inniges Gemeng von Bariumsuperoxid und Blei- oder Mangansuperoxid Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure, so tritt eine stürmische Entwicklung

oder gebundenen activen Sauerstoffes zu Schwefelsäure oxidirt. Der Unterschied zwischen SO_2 und HO_2 besteht nur darin, dass bei Anwendung der schweflichten Säure sowohl der freie ozonisirte — als auch der gebundene active Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. wieder eine chemische Verbindung eingeht, während durch das Wasserstoffsuperoxid dieser gleiche Sauerstoff in gewöhnlichen verwandelt und eben dadurch in Freiheit gesetzt wird.

Da bei den besprochenen Katalysen zu gleicher Zeit auch der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides als unthätiger entbunden und nach den von Wöhler erhaltenen Ergebnissen auf ein Equivalent Mangansuperoxides ein Equivalent Wasserstoffsuperoxides katalysirt wird, so gibt diese Thatsache der Vermuthung Raum, dass der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxid, zur Hälfte aus der Uebermansäure, Bleisuperoxid u. s. w. stamme, und somit auch, dass ein Equivalent freien ozonisirten Sauerstoffes und ein Equivalent Wasserstoffsuperoxides in zwei Equivalente gewöhnlichen Sauerstoffes und ein Equivalent Wassers sich umsetzen. Vorläufige über diesen Gegenstand von mir angestellte Versuche haben Ergebnisse geliefert, welche der ausgesprochenen Vermuthung nicht widersprechen; ich behalte mir jedoch vor, den fraglichen Punkt später durch genaue Versuche festzustellen, welcher, wie man leicht einsieht, in theoretischer Hinsicht von nicht geringer Bedeutung ist.

Dem Gesagten gemäss sieht es also so aus, als ob der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides sowohl zum freien ozonisirten — als auch zu dem gebundenen activen Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. (um die Berzelius'sche electro-chemische Sprache zu reden) wie ein electro-positives Element sich verhalte, und ein Equivalent desselben mit einem Equivalente des freien ozonisirten oder

Gegensatz bilde, oder dass zwischen dem $\overset{0}{\oplus}$ der Erstern oder dem $\overset{0}{\ominus}$ der Letztern gar kein Unterschied bestehe. Es gibt Thatsachen, welche stark vermuthen lassen, dass alle Zustandsunterschiede des Sauerstoffes nur relative seien, was, wie man leicht einsieht, die Möglichkeit einschlösse, dass unter gegebenen Umständen und Einflüssen z. B. $\overset{0}{\oplus}$ in $\overset{0}{\ominus}$ sich überführen liesse und noch andere Zustandswandlungen des Sauerstoffes bewerkstelliget würden. Ich werde übrigens diesen theoretisch nicht unwichtigen Gegenstand demnächst in einer eigenen Arbeit behandeln.

Noch muss schliesslich einiger Thatsachen Erwähnung geschehen, die eigentlich schon früher hätten besprochen werden sollen, welche ich aber absichtlich für sich allein hervorheben wollte, weil ich der Meinung bin, dass dieselben ganz besonders zu Gunsten der Annahme sprechen, welcher gemäss der in den beiden Superoxidgruppen vorhandene active Sauerstoff in zwei einander polar entgegengesetzten Zuständen existirt.

Wenn erfahrungsgemäss die Salzsäure nur mit den Superoxiden der ersten Gruppe Muriumsuperoxid (Chlor) und nur mit den Superoxiden der zweiten Gruppe Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen vermag, und dieser Reactionsunterschied in der von mir weiter oben bezeichneten Ursache begründet liegt, so sollte aus einem innigen Gemeng zweier gegensätzlichen Superoxide durch Salzsäure weder Chlor entwickelt noch Wasserstoffsuperoxid gebildet, sondern der in beiden Superoxiden enthaltene active Sauerstoff als unthätiger entbunden werden. Dem ist nun wirklich auch so denn übergiesst man ein möglichst inniges Gemeng, aus fün[f] Theilen Bariumsuperoxides und zwei Theilen Mangansuperoxides bestehend, mit reiner etwas verdün[nte]n Salzsäure so setzt sich das Ganze rasch in salzsauren Baryt, salz-

saures Manganoxidul und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff um, dem auch keine Spur von Chlor beigemengt ist.

Dieses so auffallende Ergebniss erklärt sich vollkommen, wenn meiner Annahme gemäss das Bariumsuperoxid $= BaO + \overset{o}{\oplus}$, das Mangansuperoxid $= MnO + \overset{o}{\ominus}$, das Chlor $= MuO + \overset{o}{\ominus}$, das Wasserstoffsuperoxid $= HO + \overset{o}{\oplus}$ und die Salzsäure $= MuO + HO$ ist. Indem BaO und MnO mit MuO zu salzsaurem Baryt und salzsaurem Manganoxidul sich verbinden, gleicht sich das $\overset{o}{\oplus}$ des einen Superoxides mit dem $\overset{o}{\ominus}$ des andern Superoxides zu O aus, und da dieses O als solches weder mit dem HO zu Wasserstoffsuperoxid, noch mit MuO zu Muriumsuperoxid sich chemisch zu vergesellschaften fähig ist, so kann auch unter den erwähnten Umständen keines dieser Superoxide gebildet werden und muss desshalb der indifferenzirte Sauerstoff aus seinen Verbindungen sich abtrennen.

Hieraus ersieht man, dass unter geeigneten Umständen die Salzsäure auf ein Gemeng gegensätzlicher Superoxide gerade so wie die Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. einwirkt: jene begünstiget wie diese die gegenseitige Katalyse beider Superoxide, weil dieselbe mit den aus den letztern entstehenden Salzbasen sich gerne zu löslichen Muriaten vereinigt.

Ganz so wie die Salzsäure verhält sich die verdünnte ihr so analoge Bromwasserstoffsäure, welche mit dem vorhin erwähnten Superoxidgemeng Brombarium und Brommangan bildet unter stürmischer Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, dem ebenfalls keine Spur freien Bromes beigemengt ist.

Was die wässrige Jodwasserstoffsäure betrifft, so wirkt sie zwar bei den vorhin erwähnten Säuren ähnlich auf das besagte Gemeng von Superoxiden ein, d. h. setzt sich mit denselben unter Sauerstoffentwicklung in Jodbarium und

Jodmangan um; es kommen jedoch hierbei merkliche Spuren freien Jodes zum Vorschein, wie diess schon die Färbung der Flüssigkeit zeigt und mittelst des Stärkekleisters ausser Zweifel gestellt wird.

Sind, wie ich dafür halte, Brom, Jod und Chlor Ozonide, d. h. Superoxide, welche $\overset{o}{\ominus}$ enthalten, so sollten sie auch auf das Wasserstoffsuperoxid, wie überhaupt auf die Superoxide der zweiten Gruppe einen katalysirenden Einfluss ausüben, ähnlich demjenigen, welchen z. B. das Bleisuperoxid gegen HO_2 äussert.

Da ich das Verhalten der Salzbildner zu dem Wasserstoffsuperoxid wie zu den Antozoniden überhaupt in einer besondern Arbeit zu behandeln gedenke, so solle hier nur eines Ergebnisses meiner bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand erwähnt werden, weil dasselbe in einer nahen Beziehung zu der vorliegenden Frage steht.

Brom und Wasserstoffsuperoxid. Lässt man in Wasserstoffsuperoxid ein Tröpfchen reinen Bromes fallen, so bedeckt sich dasselbe mit einer Gasblase, welche bald so gross wird, dass sie sich vom Brom ablöst und in der Flüssigkeit aufsteigt: es folgt schnell eine zweite, dritte Blase u. s. w. nach, und dieses am Brom sich entbindende Gas ist nichts anderes als gewöhnlicher Sauerstoff. Schüttelt man den Bromtropfen sofort mit dem Wasserstoffsuperoxid zusammen, so tritt eine stürmische Sauerstoffgasentwicklung ein, gerade so, als ob man Blei- oder Mangansuperoxid mit HO_2 in Berührung gesetzt hätte. Das Brom bleibt jedoch nicht als solches in der Flüssigkeit gelöst, wie diess nach obigen Angaben z. B. die reine mit Wasserstoffsuperoxid vermischte Chromsäure thut, welche HO_2 zwar katalysirt, nicht aber selbst katalysirt wird. Hat man zu einer gegebenen Menge Bromes hinreichend viel Wasserstoffsuperoxid gefügt, so wird eine farblose, sauer schme-

ckende, das Lakmuspapier stark röthende Flüssigkeit erhalten, welche nicht mehr nach Brom riecht und die mit etwas Chlorwasser versetzt sich augenblicklich braungelb färbt in Folge des wieder frei gewordenen Bromes. Stellt man den Versuch so an, dass Wasserstoffsuperoxid mit einer conzentrirten wässrigen Bromlösung vermischt wird, so treten natürlich die gleichen Erscheinungen ein: augenblickliche Entfärbung des Bromwassers, Verschwinden des Bromgeruches, Sauerwerden der Flüssigkeit, Entbindung von Sauerstoffgas und Wiedergelbwerden der farblosen Flüssigkeit bei Zusatz von Chlor.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass bei der Einwirkung des Bromes auf Wasserstoffsuperoxid Bromwasserstoffsäure entsteht, ein Ergebniss, das merkwürdig genug ist und welches die heutige Theorie wohl nicht anders als durch die Annahme erklären kann, dass das Brom dem Wasserstoffsuperoxid den Wasserstoff entziehe und dadurch den mit diesem Elemente verbundenen Sauerstoff in Freiheit setze. Bei meinen Ansichten über die Natur des Bromes muss ich natürlich die besagten Erscheinungen anders deuten: ich leite den entbundenen Sauerstoff theils vom Wasserstoffsuperoxid, theils vom Bromiumsuperoxid (Brom) her, und überlasse es dem Ermessen unbefangener Chemiker, zu entscheiden, auf welcher Seite das grössere Gewicht der Analogie liege.

Da bekanntlich alle die durch das Brom, Jod und Chlor hervorgebrachten Wirkungen eben so genügend nach der Berthollet'schen als Davy'schen Hypothese sich erklären lassen, so sind es bis jetzt nur Gründe der Analogie, welche den Chemiker bestimmen können, die eine Ansicht für wahrscheinlicher als die andere zu halten. Was mich betrifft, so ist unnöthig zu wiederholen, dass ich der ältern Theorie den Vorzug gebe, trotz des etwas be-

denklichen Umstandes, dass die übrige chemische Welt seit nahe einem halben Jahrhundert das Gegentheil thut und denjenigen mitleidig belächelt, welcher an der Richtigkeit der englischen Lehre im Mindesten zu zweifeln wagt.

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

ZWEITER THEIL. ZWEITES HEFT.

BASEL.
SCHWEIGHAUSER'SCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.
1859.

CHEMIE.

Vom Juli 1856 bis Ende Juni 1859 sind der Gesellschaft nachstehende chemische Mittheilungen gemacht worden.

1. Ueber den chemischen Zustand des im ozonisirten Terpentinöl enthaltenen übertragbaren Sauerstoffes.

Von C. F. SCHOENBEIN.

In meiner Abhandlung: „Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxiden, Superoxiden etc.“ habe ich darzuthun versucht, dass in den Einen dieser Verbindungen positiv-activer ($\overset{0}{\oplus}$), in den andern negativ-activer Sauerstoff ($\overset{0}{\ominus}$) enthalten sei und auf dieser Gegensätzlichkeit der Sauerstoffzustände die gegenseitige Katalyse der beiden Gruppen besagter Oxide u. s. w. zunächst beruhe.

Aus meinen frühern Untersuchungen ist bekannt, dass auch manche organischen Substanzen fähig sind, unthätigen Sauerstoff in thätigen überzuführen und mit Letzterem als solchem sich so zu vergesellschaften, dass derselbe wieder leicht auf andere oxidirbaren Materien übergetragen werden kann, woher es kommt, dass solche mit Sauerstoff beladenen organischen Körper als kräftig oxidirende Agentien sich verhalten.

Eine der merkwürdigsten dieser organischen Substanzen ist bekanntlich das Terpentinöl, welches nach meinen Erfahrungen reichlichst mit Sauerstoff sich beladen und dadurch in eine schon in der Kälte sehr wirksame oxidirende Flüssigkeit umwandeln lässt.

Es fragt sich nun, ob der mit Terpentinöl vergesellschaftete Sauerstoff im positiv- oder negativ-activen Zustande sich befinde, ob also das ozonisirte Terpentinöl ein Antozonid oder Ozonid sei.

In der oben angeführten Abhandlung ist der Thatsache erwähnt worden, dass den Ozoniden das Vermögen zukomme, die geistige Lösung des Guajakharzes sofort zu bläuen, die Antozonide aber dasselbe nicht nur nicht besitzen, sondern die Eigenschaft haben, die durch ein Ozonid verursachte Bläuung der Guajaktinctur wieder langsam aufzuheben.

Wie in dem vorhin erwähnten Aufsatze gezeigt worden, gehört das Wasserstoffsuperoxid zu den ausgezeichnetsten Antozoniden und darf es als ihr Typus angesehen werden, wesshalb dasselbe auch als Anhaltspunkt für die Ermittelung der Zuständlichkeit des in einer Substanz enthaltenen thätigen Sauerstoffes dienen kann

Verhält sich nämlich eine in dieser Hinsicht zu prüfende Sauerstoffverbindung gegen dritte Substanzen gleich dem Wasserstoffsuperoxid, so darf aus einer solchen Gleichheit des Verhaltens auch auf die Gleichheit der chemischen Beschaffenheit des in besagter Verbindung enthaltenen thätigen Sauerstoffes geschlossen werden.

Thatsache ist nun, dass noch so stark ozonisirtes Terpentinöl, ein solches z. B., welches 5 % thätigen Sauerstoffes enthält, die Guajaktinctur nicht im Mindesten bläut, also gleich dem Wasserstoffsuperoxid sich verhält. Vermischt man durch irgend ein Ozonid, z. B. durch Bleisuperoxid, gebläuete Guajaktinctur mit einigem Wasserstoffsuper-

oxid, so wird zwar die Entfärbung der Harzlösung nicht augenblicklich erfolgen, bald jedoch bemerkt man ein Erblassen der Flüssigkeit und nach einiger Zeit (nach kürzerer oder längerer, je nach der Tiefe der Färbung der angewendeten Tinctur und der Menge des ihr zugefügten Wasserstoffsuperoxides) wird sie gänzlich entbläut sein, während eine gleich stark gefärbte aber nicht mit Wasserstoffsuperoxid vermischte Harzlösung noch sehr merklich blau erscheint. Ein ganz gleiches Verhalten zeigt das ozonisirte Terpentinöl gegen die gebläuete Guajaktinctur, welche Letztere mit Jenem vermischt, sich ungleich rascher entfärbt, als sie diess unter sonst gleichen Umständen für sich allein, oder mit sauerstofffreiem Terpentinöl versetzt thun würde.

Meinen Beobachtungen gemäss reducirt das Wasserstoffsuperoxid sowohl die gelöste freie, als auch die an Kali gebundene Uebermangansäure beinahe augenblicklich zu Manganoxid und bei Anwesenheit von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu Manganoxidul. Ganz so verhält sich auch das ozonisirte Terpentinöl; denn wird mit Letzterem eine tiefroth gefärbte Lösung des Kalipermanganates geschüttelt, so findet sofort Entfärbung der Flüssigkeit und Ausscheidung von Manganoxid statt, und ist der besagten Salzlösung einige Schwefelsäure beigemischt, so entsteht Manganoxidulsulfat.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die meisten organischen Materien der Uebermangansäure einen Theil ihres Sauerstoffes entziehen, könnte man geneigt sein zu glauben, dass die mittelst ozonisirten Terpentinöles bewerkstelligte Desoxidation der Uebermangansäure durch das Oel allein verursacht würde und daran der mit ihm vergesellschaftete Sauerstoff keinen Theil hätte. Allerdings vermag auch das sauerstofffreie Terpentinöl für sich allein die Uebermangansäure zu Oxid zu reduciren; dass aber trotz dieses Um-

Gegensatz bilde, oder dass zwischen dem $\overset{0}{\oplus}$ der Erstern oder dem $\overset{0}{\ominus}$ der Letztern gar kein Unterschied bestehe. Es gibt Thatsachen, welche stark vermuthen lassen, dass alle Zustandsunterschiede des Sauerstoffes nur relative seien, was, wie man leicht einsieht, die Möglichkeit einschlösse, dass unter gegebenen Umständen und Einflüssen z. B. $\overset{0}{\oplus}$ in $\overset{0}{\ominus}$ sich überführen liesse und noch andere Zustandswandlungen des Sauerstoffes bewerkstelliget würden. Ich werde übrigens diesen theoretisch nicht unwichtigen Gegenstand demnächst in einer eigenen Arbeit behandeln.

Noch muss schliesslich einiger Thatsachen Erwähnung geschehen, die eigentlich schon früher hätten besprochen werden sollen, welche ich aber absichtlich für sich allein hervorheben wollte, weil ich der Meinung bin, dass dieselben ganz besonders zu Gunsten der Annahme sprechen, welcher gemäss der in den beiden Superoxidgruppen vorhandene active Sauerstoff in zwei einander polar entgegengesetzten Zuständen existirt.

Wenn erfahrungsgemäss die Salzsäure nur mit den Superoxiden der ersten Gruppe Muriumsuperoxid (Chlor) und nur mit den Superoxiden der zweiten Gruppe Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen vermag, und dieser Reactionsunterschied in der von mir weiter oben bezeichneten Ursache begründet liegt, so sollte aus einem innigen Gemeng zweier gegensätzlichen Superoxide durch Salzsäure weder Chlor entwickelt noch Wasserstoffsuperoxid gebildet, sondern der in beiden Superoxiden enthaltene active Sauerstoff als unthätiger entbunden werden. Dem ist nun wirklich auch so; denn übergiesst man ein möglichst inniges Gemeng, aus fünf Theilen Bariumsuperoxides und zwei Theilen Mangansuperoxides bestehend, mit reiner etwas verdünnten Salzsäure so setzt sich das Ganze rasch in salzsauren Baryt, salz-

saures Manganoxidul und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff um, dem auch keine Spur von Chlor beigemengt ist.

Dieses so auffallende Ergebniss erklärt sich vollkommen, wenn meiner Annahme gemäss das Bariumsuperoxid $= BaO + \overset{o}{\oplus}$, das Mangansuperoxid $= MnO + \overset{o}{\ominus}$, das Chlor $= MuO + \overset{o}{\ominus}$, das Wasserstoffsuperoxid $= HO + \overset{o}{\oplus}$ und die Salzsäure $= MuO + HO$ ist. Indem BaO und MnO mit MuO zu salzsaurem Baryt und salzsaurem Manganoxidul sich verbinden, gleicht sich das $\overset{o}{\oplus}$ des einen Superoxides mit dem $\overset{o}{\ominus}$ des andern Superoxides zu O aus, und da dieses O als solches weder mit dem HO zu Wasserstoffsuperoxid, noch mit MuO zu Muriumsuperoxid sich chemisch zu vergesellschaften fähig ist, so kann auch unter den erwähnten Umständen keines dieser Superoxide gebildet werden und muss desshalb der indifferenzirte Sauerstoff aus seinen Verbindungen sich abtrennen.

Hieraus ersieht man, dass unter geeigneten Umständen die Salzsäure auf ein Gemeng gegensätzlicher Superoxide gerade so wie die Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. einwirkt: jene begünstiget wie diese die gegenseitige Katalyse beider Superoxide, weil dieselbe mit den aus den letztern entstehenden Salzbasen sich gerne zu löslichen Muriaten vereinigt.

Ganz so wie die Salzsäure verhält sich die verdünnte ihr so analoge Bromwasserstoffsäure, welche mit dem vorhin erwähnten Superoxidgemeng Brombarium und Brommangan bildet unter stürmischer Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, dem ebenfalls keine Spur freien Bromes beigemengt ist.

Was die wässrige Jodwasserstoffsäure betrifft, so wirkt sie zwar bei den vorhin erwähnten Säuren ähnlich auf das besagte Gemeng von Superoxiden ein, d. h. setzt sich mit denselben unter Sauerstoffentwicklung in Jodbarium und

Jodmangan um; es kommen jedoch hierbei merkliche Spuren freien Jodes zum Vorschein, wie diess schon die Färbung der Flüssigkeit zeigt und mittelst des Stärkekleisters ausser Zweifel gestellt wird.

Sind, wie ich dafür halte, Brom, Jod und Chlor Ozonide, d. h. Superoxide, welche $\overset{o}{\ominus}$ enthalten, so sollten sie auch auf das Wasserstoffsuperoxid, wie überhaupt auf die Superoxide der zweiten Gruppe einen katalysirenden Einfluss ausüben, ähnlich demjenigen, welchen z. B. das Bleisuperoxid gegen HO_2 äussert.

Da ich das Verhalten der Salzbildner zu dem Wasserstoffsuperoxid wie zu den Antozoniden überhaupt in einer besondern Arbeit zu behandeln gedenke, so solle hier nur eines Ergebnisses meiner bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand erwähnt werden, weil dasselbe in einer nahen Beziehung zu der vorliegenden Frage steht.

Brom und Wasserstoffsuperoxid. Lässt man in Wasserstoffsuperoxid ein Tröpfchen reinen Bromes fallen, so bedeckt sich dasselbe mit einer Gasblase, welche bald so gross wird, dass sie sich vom Brom ablöst und in der Flüssigkeit aufsteigt: es folgt schnell eine zweite, dritte Blase u. s. w. nach, und dieses am Brom sich entbindende Gas ist nichts anderes als gewöhnlicher Sauerstoff. Schüttelt man den Bromtropfen sofort mit dem Wasserstoffsuperoxid zusammen, so tritt eine stürmische Sauerstoffgasentwicklung ein, gerade so, als ob man Blei- oder Mangansuperoxid mit HO_2 in Berührung gesetzt hätte. Das Brom bleibt jedoch nicht als solches in der Flüssigkeit gelöst, wie diess nach obigen Angaben z. B. die reine mit Wasserstoffsuperoxid vermischte Chromsäure thut, welche HO_2 zwar katalysirt, nicht aber selbst katalysirt wird. Hat man zu einer gegebenen Menge Bromes hinreichend viel Wasserstoffsuperoxid gefügt, so wird eine farblose, sauer schme-

ckende, das Lakmuspapier stark röthende Flüssigkeit erhalten, welche nicht mehr nach Brom riecht und die mit etwas Chlorwasser versetzt sich augenblicklich braungelb färbt in Folge des wieder frei gewordenen Bromes. Stellt man den Versuch so an, dass Wasserstoffsuperoxid mit einer conzentrirten wässrigen Bromlösung vermischt wird, so treten natürlich die gleichen Erscheinungen ein: augenblickliche Entfärbung des Bromwassers, Verschwinden des Bromgeruches, Sauerwerden der Flüssigkeit, Entbindung von Sauerstoffgas und Wiedergelbwerden der farblosen Flüssigkeit bei Zusatz von Chlor.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass bei der Einwirkung des Bromes auf Wasserstoffsuperoxid Bromwasserstoffsäure entsteht, ein Ergebniss, das merkwürdig genug ist und welches die heutige Theorie wohl nicht anders als durch die Annahme erklären kann, dass das Brom dem Wasserstoffsuperoxid den Wasserstoff entziehe und dadurch den mit diesem Elemente verbundenen Sauerstoff in Freiheit setze. Bei meinen Ansichten über die Natur des Bromes muss ich natürlich die besagten Erscheinungen anders deuten: ich leite den entbundenen Sauerstoff theils vom Wasserstoffsuperoxid, theils vom Bromiumsuperoxid (Brom) her, und überlasse es dem Ermessen unbefangener Chemiker, zu entscheiden, auf welcher Seite das grössere Gewicht der Analogie liege.

Da bekanntlich alle die durch das Brom, Jod und Chlor hervorgebrachten Wirkungen eben so genügend nach der Berthollet'schen als Davy'schen Hypothese sich erklären lassen, so sind es bis jetzt nur Gründe der Analogie, welche den Chemiker bestimmen können, die eine Ansicht für wahrscheinlicher als die andere zu halten. Was mich betrifft, so ist unnöthig zu wiederholen, dass ich der ältern Theorie den Vorzug gebe, trotz des etwas be-

denklichen Umstandes, dass die übrige chemische Welt seit nahe einem halben Jahrhundert das Gegentheil thut und denjenigen mitleidig belächelt, welcher an der Richtigkeit der englischen Lehre im Mindesten zu zweifeln wagt.

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

ZWEITER THEIL. ZWEITES HEFT.

BASEL.
SCHWEIGHAUSER'SCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.
1859.

CHEMIE.

Vom Juli 1856 bis Ende Juni 1859 sind der Gesellschaft nachstehende chemische Mittheilungen gemacht worden.

1. Ueber den chemischen Zustand des im ozonisirten Terpentinöl enthaltenen übertragbaren Sauerstoffes.

Von C. F. Schœnbein.

In meiner Abhandlung: „Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxiden, Superoxiden etc.“ habe ich darzuthun versucht, dass in den Einen dieser Verbindungen positiv-activer ($\overset{0}{\oplus}$), in den andern negativ-activer Sauerstoff ($\overset{0}{\ominus}$) enthalten sei und auf dieser Gegensätzlichkeit der Sauerstoffzustände die gegenseitige Katalyse der beiden Gruppen besagter Oxide u. s. w. zunächst beruhe.

Aus meinen frühern Untersuchungen ist bekannt, dass auch manche organischen Substanzen fähig sind, unthätigen Sauerstoff in thätigen überzuführen und mit Letzterem als solchem sich so zu vergesellschaften, dass derselbe wieder leicht auf andere oxidirbaren Materien übergetragen werden kann, woher es kommt, dass solche mit Sauerstoff beladenen organischen Körper als kräftig oxidirende Agentien sich verhalten.

Eine der merkwürdigsten dieser organischen Substanzen ist bekanntlich das Terpentinöl, welches nach meinen Erfahrungen reichlichst mit Sauerstoff sich beladen und dadurch in eine schon in der Kälte sehr wirksame oxidirende Flüssigkeit umwandeln lässt.

Es fragt sich nun, ob der mit Terpentinöl vergesellschaftete Sauerstoff im positiv- oder negativ-activen Zustande sich befinde, ob also das ozonisirte Terpentinöl ein Autozonid oder Ozonid sei.

In der oben angeführten Abhandlung ist der Thatsache erwähnt worden, dass den Ozoniden das Vermögen zukomme, die geistige Lösung des Guajakharzes sofort zu bläuen, die Autozonide aber dasselbe nicht nur nicht besitzen, sondern die Eigenschaft haben, die durch ein Ozonid verursachte Bläuung der Guajaktinctur wieder langsam aufzuheben.

Wie in dem vorhin erwähnten Aufsatze gezeigt werden, gehört das Wasserstoffsuperoxid zu den ausgezeichnetsten Autozoniden und darf es als ihr Typus angesehen werden, wesshalb dasselbe auch als Anhaltspunkt für die Ermittelung der Zuständlichkeit des in einer Substanz enthaltenen thätigen Sauerstoffes dienen kann

Verhält sich nämlich eine in dieser Hinsicht zu prüfende Sauerstoffverbindung gegen dritte Substanzen gleich dem Wasserstoffsuperoxid, so darf aus einer solchen Gleichheit des Verhaltens auch auf die Gleichheit der chemischen Beschaffenheit des in besagter Verbindung enthaltenen thätigen Sauerstoffes geschlossen werden.

Thatsache ist nun, dass noch so stark ozonisirtes Terpentinöl, ein solches z. B., welches 5 % thätigen Sauerstoffes enthält, die Guajaktinctur nicht im Mindesten bläut, also gleich dem Wasserstoffsuperoxid sich verhält. Vermischt man durch irgend ein Ozonid, z. B. durch Bleisuperoxid, gebläuete Guajaktinctur mit einigem Wasserstoffsuper-

oxid, so wird zwar die Entfärbung der Harzlösung nicht augenblicklich erfolgen, bald jedoch bemerkt man ein Erblassen der Flüssigkeit und nach einiger Zeit (nach kürzerer oder längerer, je nach der Tiefe der Färbung der angewendeten Tinctur und der Menge des ihr zugefügten Wasserstoffsuperoxides) wird sie gänzlich entbläut sein, während eine gleich stark gefärbte aber nicht mit Wasserstoffsuperoxid vermischte Harzlösung noch sehr merklich blau erscheint. Ein ganz gleiches Verhalten zeigt das ozonisirte Terpentinöl gegen die gebläuete Guajaktinctur, welche Letztere mit Jenem vermischt, sich ungleich rascher entfärbt, als sie diess unter sonst gleichen Umständen für sich allein, oder mit sauerstofffreiem Terpentinöl versetzt thun würde.

Meinen Beobachtungen gemäss reducirt das Wasserstoffsuperoxid sowohl die gelöste freie, als auch die an Kali gebundene Uebermangansäure beinahe augenblicklich zu Manganoxid und bei Anwesenheit von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu Manganoxidul. Ganz so verhält sich auch das ozonisirte Terpentinöl; denn wird mit Letzterem eine tiefroth gefärbte Lösung des Kalipermanganates geschüttelt, so findet sofort Entfärbung der Flüssigkeit und Ausscheidung von Manganoxid statt, und ist der besagten Salzlösung einige Schwefelsäure beigemischt, so entsteht Manganoxidulsulfat.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die meisten organischen Materien der Uebermangansäure einen Theil ihres Sauerstoffes entziehen, könnte man geneigt sein zu glauben, dass die mittelst ozonisirten Terpentinöles bewerkstelligte Desoxidation der Uebermangansäure durch das Oel allein verursacht würde und daran der mit ihm vergesellschaftete Sauerstoff keinen Theil hätte. Allerdings vermag auch das sauerstofffreie Terpentinöl für sich allein die Uebermangansäure zu Oxid zu reduciren; dass aber trotz dieses Um-

standes dennoch der active Sauerstoff des ozonisirten Terpentinöles es ist, welcher die besagte Reduction zunächst bewerkstelliget, wird aus folgenden Angaben erhellen.

Schüttelt man etwa fünf Gramme einer wässrigen Lösung des übermangansauren Kalis, welche so stark gefärbt ist, dass sie in einem kleinen Probegläschen eben noch durchsichtig erscheint, mit einem Tropfen völlig sauerstofffreien Terpentinöles zusammen, so vergehen einige Minuten, bis die Flüssigkeit ihre rothe Färbung gänzlich verloren hat, d. h. die Uebermangansäure vollständig zersetzt ist, während eine gleiche Menge derselben übermangansauren Kalilösung durch einen Tropfen möglichst stark ozonisirten Terpentinöles beinahe augenblicklich zersetzt wird, aus welcher Thatsache erhellt, dass der mit dem Terpentinöl vergesellschaftete Sauerstoff noch energischer desoxidirend auf die Uebermangansäure einwirkt, als diess selbst das doch sonst so leicht oxidirbare Camphenöl thut. Ein weiterer Beweis dafür, dass der active Sauerstoff des ozonisirten Terpentinöles in erster Linie zur Reduction der Uebermangansäure verwendet wird, ist die Thatsache, dass das Oel seines übertragbaren Sauerstoffes verlustig geht, wie diess bald in einem ähnlichen Falle umständlicher gezeigt werden soll.

Gelöste schwefelsäurehaltige Chromsäure wird durch Wasserstoffsuperoxid bei gewöhnlicher Temperatur zu Chromoxid reducirt, welches mit SO_3 zu Sulfat sich verbindet, und wie HO_2 wirkt auch das ozonisirte, nicht aber das sauerstofffreie Terpentinöl. Wird eine schwefelsäurehaltige verdünnte Chromsäurelösung mit einer hinreichenden Menge ozonisirten Terpentinöles nur kurze Zeit geschüttelt, so erscheint die Flüssigkeit anstatt gelb grün, welche Färbung von dem unter diesen Umständen gebildeten Chromoxidsulfat herrührt.

Dass diese Reduction der Chromsäure nicht durch das

Terpentinöl selbst, sondern durch den mit ihm vergesellschafteten Sauerstoff bewerkstelliget wird, erhellt schon aus dem Umstande, dass das sauerstofffreie Oel eine solche Wirkung nicht hervorbringt, geht aber mit Gewissheit aus der Thatsache hervor, dass das zu der besagten Reduction gebrauchte ozonisirte Terpentinöl seinen Sauerstoff gänzlich verliert, falls ein gegebenes Quantum solchen Oeles mit einer hinreichenden Menge schwefelsäurehaltiger Chromsäurelösung zusammen geschüttelt wird. Terpentinöl so stark ozonisirt, dass ein Theil desselben 300 Theile meiner Normalindigolösung zu zerstören vermochte, also 3 % activen Sauerstoffes enthielt, konnte nach kurzer Behandlung mit schwefelsäurehaltiger Chromsäurelösung nur noch acht Theile dieser Indigotinctur zerstören, woraus erhellt, dass das so behandelte Oel kaum noch ein Tausendstel übertragbaren Sauerstoffes enthielt.

Wohl bekannt ist, dass das Bleisuperoxid durch HO_2 zu Oxid reducirt wird, und ich habe vor einiger Zeit gezeigt, dass auch das ozonisirte Terpentinöl schon in der Kälte die gleiche Reduction bewerkstellige, was das sauerstofffreie Terpentinöl entweder gar nicht oder doch nur höchst langsam zu thun vermag. Am leichtesten kann man diese reducirende Wirkung des ozonisirten Terpentinöles in folgender Weise zeigen: Etwas Bleisuperoxid, in reiner stark mit Wasser verdünnter Salpetersäure vertheilt, wird mit ozonisirtem Terpentinöl zusammen geschüttelt, wobei PbO_2 unter Bildung von Bleioxidnitrat rasch verschwindet, während unter den gleichen Umständen das sauerstofffreie Oel diese reducirende Wirkung ungleich langsamer hervorbringt.

Aus voranstehenden Angaben, denen ich noch einige andere ähnlicher Art beifügen könnte, geht zur Genüge hervor, dass der im ozonisirten Terpentinöl enthaltene thätige Sauerstoff gegen die Guajaktinctur, die Uebermangansäure

und Chromsäure wie der active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides sich verhält; es wirkt nämlich dieser Sauerstoff [illegible] einen und andern Verbindung reducirend auf die Uebermangansäure u. s. w. ein, was nach meinem Dafürhalten zu dem Schlusse berechtigt, dass der thätige Sauerstoff beider Verbindungen in dem gleichen Zustande sich befinde, d. h. das ozonisirte Terpentinöl $\ominus$ enthalte und somit wie HO_2 ein Antozonid sei.

Aus den oben gemachten Angaben erhellt ferner, dass das $\ominus$ des ozonisirten Terpentinöles noch rascher desoxydirend auf die Uebermangansäure u. s. w. einwirkt, als das des HO_2 selbst, da dieses $\ominus$ schon in der Kälte manche Desoxydationen bewerkstelligt, welche unter sonst gleichen Umständen das sauerstoffreie Terpentinöl gar nicht zu Stande bringt, so dass man wohl sagen darf: der thätige Sauerstoff des ozonisirten Terpentinöles sei gegenüber dem thätigen Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. noch oxydirbarer als das Terpentinöl selbst.

Die Thatsache, dass dieses Öl trotz seiner leichten Oxydirbarkeit dennoch mit beträchtlichen Mengen Sauerstoffes sich beladen lässt in der Weise, dass derselbe unerachtet seines thätigen Zustandes mit solchem längere Zeit mit dem Öle vergesellschaftet sein kann, hat mit Recht die Verwunderung der Chemiker erregt. Jetzt, nachdem wir wissen, dass der Sauerstoff fähig ist, einen Zustand anzunehmen, in welchem er die Rolle eines oxydirbaren oder reducirenden Körpers gegenüber gewissen Sauerstoffverbindungen spielt und nicht daran zu zweifeln ist, dass ihn das ozonisirte Terpentinöl in diesem Zustand enthält, vermögen wir auch einigermassen zu begreifen, wie ein so beschaffener Sauerstoff neben dem sonst so leicht oxydirbaren Camphinöle bestehen kann. In diesem Zustand ist er, um im

Sinne der Berzelius'schen Theorie zu reden, seinem electrochemischen Charakter nach dem Terpentinöl ähnlich, beide sind electro-positive Substanzen.

Bemerkenswerth in dieser Beziehung scheint mir die Thatsache zu sein, dass der durch Electricität oder Phosphor activirte freie Sauerstoff (das Ozon) $\overset{0}{\ominus}$ mit Terpentinöl nicht zusammen zu bestehen vermag: er wird vom Letztern rasch aufgenommen und sofort zu wirklichen Oxidationen: Bildung von Harz u. s. w. verbraucht. Es ist für mich daher wahrscheinlich, dass der im $\overset{0}{\oplus}$-Zustande befindliche Sauerstoff als solcher für immer mit Terpentinöl vergesellschaftet bleiben könnte, ohne dieses zu oxidiren, falls in ihm (dem $\overset{0}{\oplus}$) nicht durch irgend welche Ursache eine Zustandsveränderung herbeigeführt würde.

Wenn nun den oben erwähnten Thatsachen gemäss das ozonisirte Terpentinöl ein Antozonid ist und desshalb zwischen ihm und den Ozoniden: der Uebermangansäure, Chromsäure u. s. w. eine gegenseitige Katalyse statt findet, so sollte man erwarten, dass hierbei die beiden thätigen Sauerstoffarten, indem sie sich zu O ausgleichen, als solcher sich entbinden würden, wie diess z. B. bei der gegenseitigen Katalyse der Superoxide des Wasserstoffes und Bleies geschieht. Solches ist aber nach meinen Beobachtungen nicht der Fall und es frägt sich daher, was denn aus dem $\overset{0}{\oplus}$ des ozonisirten Terpentinöles und dem $\overset{0}{\ominus}$ der Uebermangansäure etc. schliesslich werde. Zunächst will ich bemerken, dass beim Zusammenschütteln merklicher Mengen stark ozonisirten Terpentinöles und gelösten übermangansauren Kalis oder schwefelsäurehaltiger Chromsäurelösung eine bemerkbare Wärmeentwickelung statt findet, welche Thatsache beweist, dass irgend eine chemische Action in dem Flüs-

sigkeitsgemeng Platz greife. Da hierbei, wie schon erwähnt keine merkliche Gasentbindung eintritt, die Uebermangansäure, Chromsäure u. s. w. aber einen beträchtlichen Theil ihres Sauerstoffgehaltes verlieren und überdiess noch der im ozonisirten Terpentinöl vorhandene thätige Sauerstoff abhanden kommt, so kann der aus dem Ozonid und Antozonid verschwundene Sauerstoff wohl nirgendwo anders hinkommen, als in das Terpentinöl selbst, auf welches er oxidirend einwirkt, dadurch ohne Zweifel Harz u. s. w. bildend. Es wird unschwer sein, diess durch eine genaue analytische Vergleichung des ozonisirten Oeles mit dem durch gegenseitige Katalyse desozonisirten Oele festzustellen, was ich noch nicht gethan.

---

2. Ueber [illegible]s thätigen Sauerstoffes der [illegible]eroxi[illegible]ums und Natriums.

Von C. F. Schoenbein.

Ich habe in meiner Arbeit: „Ueber die gegenseitige Katalyse etc." im Allgemeinen bemerkt, dass die sämmtlichen Superoxide der alkalischen Metalle Antozonide seien, d. h. einen Theil ihres Sauerstoffes so enthalten, wie er zur Hälfte im Wasserstoffsuperoxid oder Bariumsuperoxid vorhanden ist. Es liegt mir nun ob, für die Richtigkeit dieser Angabe thatsächliche Beweise beizubringen, was mit Bezug auf die Superoxide des Kaliums und Natriums im Nachstehenden geschehen soll.

Wie schon früher von mir hervorgehoben worden, lässt sich aus einem Superoxide, welches der Gruppe der Ozonide angehört und somit seinen thätigen Sauerstoff nach meiner Bezeichnungsweise als $\overset{O}{\ominus}$ enthält, kein Wasserstoff-

superoxid (HO + $\overset{0}{\oplus}$) erzeugen, weil nur $\overset{0}{\oplus}$, nicht aber $\overset{0}{\ominus}$ eine Verbindung mit HO eingehen kann, wesshalb schon die Fähigkeit eines Superoxides, HO_2 zu bilden, als Beweis gelten darf, dass eine derartige Sauerstoffverbindung $\overset{0}{\oplus}$ enthalte oder ein Antozonid sei.

1. Was nun die Superoxide des Kaliums und Natriums betrifft, so lässt sich leicht zeigen, dass dieselben mit wässrigen Säuren: Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und so weiter zusammen gebracht, Wasserstoffsuperoxid erzeugen.

Führt man in fein zertheiltem Zustand und je auf einmal nur kleine Mengen Kalium- oder Natriumsuperoxides in stark verdünnte Schwefelsäure u. s. w. ein, bis letztere völlig gesättiget ist, so findet zwar unter diesen Umständen eine sehr augenfällige Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases statt, es werden aber nichts desto weniger auch merkliche Quantitäten Wasserstoffsuperoxides gebildet, wie aus folgenden Angaben zur Genüge erhellen wird. Die so erhaltene Flüssigkeit hat nämlich das Vermögen, die in Wasser gelöste und mit einiger Schwefelsäure u. s. w. versetzte freie oder an Kali gebundene Uebermangansäure unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases zu entfärben, d. h. zu Manganoxidul zu reduciren; die schwefelsäurehaltige gelöste Chromsäure ebenfalls unter Sauerstoffentwickelung in schwefelsaures Chromoxid überzuführen, kurz alle die chemischen Reactionen hervorzubringen, welche das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnen.

2. Das Wasserstoffsuperoxid wandelt meinen Versuchen gemäss den ozonisirten Sauerstoff ($\overset{0}{\ominus}$) in gewöhnlichen (O) um und wird dabei selbst in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser umgesetzt. So bringen auch die Superoxide des Kaliums und Natriums, indem sie selbst zu Kali oder Na-

tron reducirt werden, die gleichen desoxidirenden Wirkungen hervor, und schon früher ist erwähnt worden, dass sich das Bariumsuperoxid in gleicher Weise gegen den ozonisirten Sauerstoff verhalte.

3. Führt man in eine mit etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzte wässrige Lösung der Uebermangansäure oder ihres Kalisalzes Kalium- oder Natriumsuperoxid ein, so wird dieselbe sofort entfärbt unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung schwefelsauren Manganoxidules, Kalis u. s. w., und dass auch das Bariumsuperoxid diese reducirende Wirkung hervorbringe, ist in einer frühern Arbeit von mir angeführt worden.

4. Die braune Lösung des Mangansuperoxides in Essigsäure oder Salzsäure, wie auch das gelöste blaurothe schwefelsaure Manganoxid wird durch Kalium- oder Natriumsuperoxid unter Sauerstoffentbindung sofort entfärbt in Folge der Reduction des Mangansuperoxides oder Oxides zu Manganoxidul. Ebenso wird durch die gleichen alkalischen Superoxide die braune Lösung des Silbersuperoxides in Salpetersäure plötzlich entfärbt, weil unter diesen Umständen AgO_2 sich zu AgO reducirt. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung, dass das Kalium- und Natriumsuperoxid auch das in Essigsäure gelöste Bleisuperoxid zu Oxid reducirt, und wohlbekannt ist jetzt, dass das Wasserstoff- und Bariumsuperoxid alle die erwähnten desoxidirenden Wirkungen hervorbringen.

5. Schwefelsäurehaltige gelöste Chromsäure setzt sich mit den in Rede stehenden alkalischen Superoxiden in schwefelsaures Chromoxid, Kali u. s. w. und sich entbindendes gewöhnliches Sauerstoffgas um.

Diese Thatsachen lassen, wie mir scheint, nicht den geringsten Zweifel darüber walten, dass die Superoxide des Kaliums und Natriums die gleichen reducirenden Wirkungen

auf die $\overset{0}{\ominus}$-haltigen Verbindungen hervorbringen, welche durch die Superoxide des Wasserstoffes und Bariums verursacht werden, woraus wir des Weitern schliessen dürfen, dass KO_3 und Na_2O_3 wie HO_2 und BaO_2 Ozonide seien, d. h. ihren thätigen Sauerstoff im $\overset{0}{\oplus}$-Zustande enthalten.

Wenn nun aber als gewiss anzunehmen ist, dass der thätige Sauerstoff des Kalium- und Natriumsuperoxides im $\overset{0}{\oplus}$-Zustand sich befindet, so sollte man auch erwarten, dass dieselben mit Wasser in Wasserstoffsuperoxid und Kali oder Natron sich umsetzten. Alle Lehrbücher der Chemie besagen jedoch, dass die genannten alkalischen Superoxide durch Wasser in Kali oder Natron und gewöhnlichen Sauerstoff zerlegt würden. Und anscheinend verhält sich die Sache auch so; denn es löst sich das Eine oder Andere dieser Superoxide unter lebhaftester Entbindung von Sauerstoffgas und Bildung von Kali oder Natron in Wasser auf. Diese Lösung enthält aber nicht bloss KO oder NaO, wie bisher angenommen worden, sondern auch noch eine grössere oder kleinere Menge Wasserstoffsuperoxides, unter sonst gleichen Umständen eine um so grössere, je sorgfältiger man beim Zusammenbringen der Superoxide mit Wasser die Temperaturerhöhung der auf einander wirkenden Substanzen vermieden hat. Will man daher möglichst viel Wasserstoffsuperoxid erhalten, so muss das für diesen Zweck anzuwendende Kalium- oder Natriumsuperoxid auf das Feinste gepulvert sein und dürfen davon je auf einmal nur kleine Mengen in möglichst kaltes Wasser eingetragen werden, durch welche Vorsichtsmassregeln sich jedoch die Entbindung von Sauerstoffgas nicht gänzlich vermeiden lässt. Dass das Wasser, welches auf diese Weise mit Kalium- oder Natriumsuperoxid zusammengebracht worden, neben Kali oder Natron auch noch Wasserstoffsuperoxid enthält,

geht mit Gewissheit aus der Thatsache hervor, dass diese Flüssigkeit eine mit etwas Schwefelsäure versetzte und noch ziemlich stark geröthete Lösung übermangansauren Kalis unter noch merklicher Entbindung von Sauerstoffgas sofort entfärbt, wie überhaupt alle die desoxidirenden Wirkungen von HO_2 hervorbringt. Wäre in besagter Flüssigkeit nur Kali oder Natron vorhanden, so ist klar, dass dieselbe auch nicht reducirend auf die Uebermangansäure u. s. w. einwirken, folglich auch nicht deren Lösung entfärben würde; da diess aber in Wirklichkeit geschieht, so erhellt hieraus, dass in der fraglichen Flüssigkeit auch HO_2 enthalten ist; denn man kann doch wohl kaum annehmen, dass ein Theil des Kalium- oder Natriumsuperoxides als solches in Wasser sich löse und von demselben die erwähnten desoxidirenden Wirkungen hervorgebracht würden. Rühren aber die letztern von Wasserstoffsuperoxid her, so steht ausser Zweifel, dass wenigstens ein Theil des Kaliumsuperoxides u. s. w. und Wasser in KO und HO_2 sich umsetzen. Wie kommt es aber, darf man fragen, dass nicht alles Kaliumsuperoxid u. s. w. zu diesem Zwecke dient und ein Theil desselben unmittelbar in Kali und Sauerstoff zerlegt zu werden scheint. Da der thätige Sauerstoff beider alkalischen Superoxide im $\overset{0}{\oplus}$-Zustande sich befindet, so sollte auch dieser ganze $\overset{0}{\oplus}$-Gehalt zur Bildung von Wasserstoffsuperoxid verwendet werden und kein O zum Vorschein kommen, es sollten sich also $KO + 2\overset{0}{\oplus}$ und $2HO$ in KO und $2HO + \overset{0}{\oplus}$ umsetzen. Meinem Dafürhalten nach wird alles $\overset{0}{\oplus}$ des einen und andern Superoxides bei ihrem Zusammentreffen mit Wasser zur Bildung von Wasserstoffsuperoxid verwendet, in Folge der starken Entwickelung von Wärme aber, welche da statt findet, wo KO_3 oder Na_2O_3 mit Wasser in Berührung kommt, setzt sich ein Theil des Wasser-

stoffsuperoxides sofort wieder in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff um, welcher als solcher mit HO nicht verbunden bleiben kann und sich desshalb gasförmig ausscheidet. Natürlich betrachte ich diess auch als den nächsten Grund, wesshalb sich beim Zusammenbringen des Kalium- oder Natriumsuperoxides mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. sich so viel gewöhnliches Sauerstoffgas entwickelt. Würde in diesen Fällen keine oder nur eine schwache Wärmeentbindung statt finden, so erfolgte auch höchst wahrscheinlich keine merkliche Zersetzung von Wasserstoffsuperoxid und desshalb eben so wenig eine Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases. Die Richtigkeit dieser Annahme wird meines Bedünkens durch die oben erwähnte Angabe wenigstens annähernd bewiesen, gemäss welcher man mit den alkalischen Superoxiden und Wasser um so mehr Wasserstoffsuperoxid erhält, je sorgfältiger beim Zusammenbringen dieser Substanzen die Erhöhung der Temperatur vermieden wird.

In Bezug auf die erwähnte Annahme ist die Thatsache noch bemerkenswerth, dass auch das mit Wasser in Berührung gesetzte Bariumsuperoxid in noch nachweisbaren Mengen Wasserrtoffsuperoxid erzeugt. Schüttelt man beide Substanzen auch nur kurze Zeit zusammen, und wird dann das Wasser abfiltrirt, so besitzt letzteres das Vermögen, die mit einiger Salpetersäure versetzte und noch merklich stark geröthete Lösung des übermangansauren Kalis gerade so zu entfärben, wie diess das Wasserstoffsuperoxid thut. Aus diesem Verhalten schliesse ich, dass in dem besagten Wasser HO_2 vorhanden sei und dass es gleichzeitig auch BaO enthalte, zeigt dessen Wirkung auf Curcumapapier.

Da das Wasser ohne allen Vergleich schwächer und langsamer auf das Bariumsuperoxid als auf die Superoxide des Kaliums und Natriums einwirkt, so findet dabei auch keine merkliche Temperaturerhöhung und eben so wenig

eine sichtliche Entbindung von Sauerstoffgas statt, wesshalb es geschehen kann, dass $BaO + \overset{0}{\oplus}$ und HO in BaO und HO_2 sich umsetzen, ohne dass ein Theil des gebildeten Wasserstoffsuperoxides sofort wieder in Wasssr und gewöhnlichen Sauerstoff zerfiele. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass wie reines, so auch das mittelst Wassers und der alkalischen Superoxide erhaltene HO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt, woher es kommt, dass das mit Kalium-, Natrium- oder Bariumsuperoxid zusammengebrachte Wasser anfangs wohl die gesäuerte Kalipermanganatlösung entfärbt, nach einiger Zeit aber diese desoxidirende Wirkung nicht mehr hervorzubringen vermag.

Da neben dem so entstandenen Wasserstoffsuperoxid immer auch einiges Kali, Natron u. s. w. vorhanden ist und nach Thenard's Angaben diese alkalischen Oxide die Zersetzung von HO_2 etwas beschleunigen, so begreift sich das Verschwinden desselben sehr leicht. Nach meinen Beobachtungen war mit Kaliumsuperoxid und Wasser erhaltenes und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassenes Wasserstoffsuperoxid nach etwa acht Tagen bis auf die letzte Spur zersetzt, was ich daraus geschlossen, dass die rückständige Flüssigkeit nicht mehr vermochte selbst verhältnissmässig kleine Mengen einer sehr schwach gerötheten und angesäuerten Kalipermanganatlösung zu entfärben. Bei diesem Anlasse will ich bemerken, dass es auf das Wasserstoffsuperoxid wie überhaupt auf die Antozonide wohl kein empfindlicheres Reagens geben dürfte, als die wässrige schwefelsäure- oder salpetersäurehaltige Lösung des Kalipermanganates, der sehr kleinen Mengen dieses Salzes halber, durch welche schon eine verhältnissmässig grosse Wassermasse merklich stark gefärbt, und der Leichtigkeit wegen, mit der unter den erwähnten Umständen die Uebermangansäure durch das Wasserstoffsuperoxid zu Manganoxidul reducirt wird.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die zur Anstellung der oben beschriebenen Versuche angewendeten alkalischen Superoxide ganz einfach durch die Verbrennung des Natriums und Kaliums erhalten wurden. Ich bringe ein haselnussgrosses Natriumstück in einen kleinen Berliner Porzellantiegel, erhitze diesen über der Gasflamme, bis das Metall zu brennen anfängt, entferne dann die Flamme und blase in den Tiegel so lange Luft ein, bis die Masse zu erglühen aufhört. Auf diese Weise erhält man ein grosses, schmutzig grüngelbes Natriumsuperoxid, mit welchem sich alle die oben erwähnten Reactionen auf das Augenfälligste zeigen lassen.

---

3. Ueber die gegenseitige Katalyse des Wasserstoffsuperoxides und der unterchlorichtsauren Salze.

Von C. F. Schœnbein.

Die unterchlorichtsauren Salze zeichnen sich bekanntlich durch ihre grosse schon bei gewöhnlicher Temperatur sich äussernde oxidirende Wirksamkeit aus, wie schon daraus erhellt, dass sie rasch die organischen Farbstoffe zerstören, überhaupt ganz ähnlich dem freien ozonisirten Sauerstoff oder den Ozoniden sich verhalten, z. B. wie die Permanganate. Hiezu kommt noch, dass auch das Volta'sche Verhalten der Hypochlorite demjenigen des freien ozonisirten Sauerstoffes ($\overset{0}{\ominus}$) und der Ozonide vollkommen gleicht: sie sind bezüglich ihres electromotorischen Vermögens electronegative Substanzen.

Diese Thatsachen geben desshalb der Vermuthung Raum, dass die unterchlorichtsauren Salze der Klasse der Ozonide angehören, d. h. negativ-activen Sauerstoff enthalten, und die unten angegebenen Ergebnisse meiner neuesten Unter-

suchungen scheinen mir die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel zu stellen.

Beim Vermischen von Wasserstoffsuperoxid mit der wässrigen Lösung irgend eines Hypochlorites, z. B. des unterchlorichtsauren Natrons, tritt sofort eine lebhafte Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases ein und sind beide Flüssigkeiten im rechten Verhältnisse zusammengebracht worden, so trifft man im Gemisch weder Wasserstoffsuperoxid noch Hypochlorit mehr an, wie beides daran erkannt wird, dass dasselbe weder die mit SO_3 angesäuerte Kalipermanganatlösung mehr entfärbt, noch die Indigolösung zerstört. Das Natronhypochlorit zerfällt unter diesen Umständen in salzsaures Natron und gewöhnliches Sauerstoffgas, und das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und ebenfalls O, aus welchen Thatsachen hervorgeht, dass Wasserstoffsuperoxid und unterchlorichtsaures Natron wie HO_2 und Kalipermanganat sich gegenseitig katalysiren oder desoxidiren. Da nun nach meinem Dafürhalten das Wasserstoffsuperoxid $= HO + \overset{\bullet}{\oplus}$ oder ein Antozonid ist, dasselbe desshalb auf Sauerstoffverbindungen, welche $\overset{0}{\ominus}$ enthalten oder Ozonide sind, reducirend einwirkt, und dem Gesagten zufolge die Hypochlorite wie die andern Ozonide: Uebermangansäure, Bleisuperoxid u. s. w. ihres $\overset{0}{\ominus}$ durch Wasserstoffsuperoxid beraubt werden, so schliesse ich hieraus, dass die unterchlorichtsauren Salze ebenfalls negativ-activen Sauerstoff enthalten und nehme daher an, dass eben dieser ihr Gehalt an $\overset{0}{\ominus}$ es sei, wesshalb sie durch $HO + \overset{0}{\oplus}$ desoxidirt werden.

Von der Davy'schen Hypothese ausgehend, nach welcher die unterchlorichte Säure $= ClO$ und salzsaures Natron $= NaCl$ ist, muss man annehmen, dass durch das $\overset{\bullet}{\oplus}$

des Wasserstoffsuperoxides nicht nur der Sauerstoff der unterchlorichten Säure, sondern auch noch derjenige des Natriumoxides in Freiheit gesetzt werde, weil aus unterchlorichtsaurem Natron Chlornatrium wird. Ich halte bekanntlich mit Berthollet das Chlor für eine sauerstoffhaltige Materie, für Muriumsuperoxid $= MuO + \overset{0}{\ominus}$, desshalb die unterchlorichte Säure für $MuO + 2\overset{0}{\ominus}$, das Natronhypochlorit für $NaO, MuO + 2\overset{0}{\ominus}$ und das Chlornatrium für NaO, MuO. Nach dieser Annahme gleicht sich der positiv-active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides mit dem negativ-activen Sauerstoff der unterchlorichten Säure zu unthätigem Sauerstoff aus und brauche ich das Natriumoxid nicht desoxidirt werden zu lassen. In Betracht der von mir im vorigen Hefte mitgetheilten, die gegenseitige Katalyse gewisser sauerstoffhaltigen Verbindungen betreffenden Thatsachen muss ich es in der That für höchst unwahrscheinlich halten, dass das Natron des Hypochlorites durch Wasserstoffsuperoxid desoxidirt werde, weil dessen Sauerstoff nicht im negativ-activen Zustande sich befindet.

---

4. Ueber ein eigenthümliches Verhalten der wasserstoffsuperoxidhaltigen Indigolösung zu den übermangansauren und unterchlorichtsauren Salzen und die Einflusslosigkeit des nascirenden Sauerstoffes auf das oxidirende Vermögen dieses Elementes.

Von C. F. Schoenbein.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass der freie ozonisirte Sauerstoff ($\overset{0}{\ominus}$) wie auch die Sauerstoffverbin-

eine zweite gut aufgepasste Metallplatte geschraubt werden konnte. Zwischen diesen Platten wurde der Draht *z*, welcher tordirt werden sollte, in verticaler Lage eingeklemmt. Unten war der Draht *z* in eine Klemme *b* eingeschraubt. Dieselbe bestand aus zwei dicken Messingplatten, welche vermittelst zweier Schrauben fest gegeneinander gedrückt wurden. Die eine der Messingplatten der Klemme setzte sich unterhalb in eine starke Röhre *c* von Messing fort, deren Axe genau in der Verlängerung des eingespannten Drahtes lag. In der Röhre *c* wurde vermittelst eines durchgeschobenen Stiftes die unterhalb bei *h* in eine harte Spitze endigende Axe *dh* von Stahl unbeweglich festgehalten. Diese Stahlaxe trug die kreisförmige Messingscheibe *ee* von 140 Millim. Durchmesser. Der Rand dieser letzteren war zu einer Nuth ausgedreht und oberhalb mit einer Gradtheilung versehen, an welcher ein seitlich angebrachter Zeiger *f* die Drehungen um die Axe abzulesen gestattete. Ausserdem war auf die Axe *dh* ein messingenes Röhrchen aufgeschoben, welches den Spiegel *x* trug, in dem man vermittelst einer vorgestellten Scala und eines Fernrohres die kleineren Drehungen der Axe messen konnte. Der Abstand der Scala vom Spiegel *x* betrug bei allen Versuchen zwischen 800 und 1000 Millim. Auf die Stahlaxe war unter der getheilten Messingscheibe ein Rohr *k* von Stahl fest aufgesetzt, an welchem vermittelst eines Stahlbügels *i* eine 770 Millim. lange Messingstange *g* hing, die genau in die Verlängerung der Axe fiel. Das Ende der Stange *g* wurde mit Gewichten *G* belastet, welche den zwischen den Klemmen *a* und *b* befestigten Draht *z* spannten. Ein seitlich auf einem besonderen Gestell angebrachter Arm *m* von Messing trug vorn eine Schraube *l*, in welche oben ein Achathütchen eingelassen war. Durch Verschieben des Armes *m* auf seinem Lager und Heben oder Senken der Schraube *l* konnte man den Apparat so einstellen, dass die untere Spitze *h* der

dene aber von Wasserstoffsuperoxid freie Indigotinctur zerstört worden wäre, und zwar braucht man zur Entbläuung einer gegebenen Menge von Indigolösung um so mehr Kalipermanganat oder Natronhypochlorit, je grösser die ihr beigemischte Menge des Wasserstoffsuperoxides ist, alle übrigen Umstände sonst gleich. Bei einem derartigen Versuche habe ich es z. B. dahin gebracht, zur völligen Zerstörung eines gegebenen Quantums ziemlich reichlich mit HO_2 vermischter Indigolösung das Sechszigfache derjenigen Menge von Natronhypochlorit anwenden zu müssen, welche zur Entbläuung der HO_2-freien Indigotinctur hingereicht hätte. Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau durch die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxides gegen die oxidirende Wirkung des übermangansauren Kalis oder unterchlorichtsauren Natrons geschützt wird oder, um die Sache etwas paradox auszudrücken, dass ein oxidirendes Agens eine andere ebenfalls oxidirende Materie in ihrer chemischen Wirksamkeit hemmt.

Diese auffallende Thatsache findet jedoch ihre einfache Erklärung in dem von mir ermittelten Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zu den Lösungen des übermangansauren Kalis und unterchlorichtsauren Natrons, welche Salze bei ihrem Zusammentreffen mit HO_2 sich umsetzen: das mit SO_3 angesäuerte gelöste Permanganat in Manganoxidulsulfat, Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas, und das Hypochlorit: in Chlornatrium, Wasser und ebenfalls unthätigen Sauerstoff, wobei noch in Betracht kommt das Unvermögen von O, auf die Indigolösung oxidirend einzuwirken.

Wäre es möglich, das gelöste übermangansaure Kali oder unterchlorichtsaure Natron in die wasserstoffsuperoxidhaltige Indigolösung so einzuführen, dass in diesem Gemisch jene Salzlösungen nirgends im Ueberschusse vorhanden wären, kämen mit andern Worten in dem besagten Gemisch die ihm beigefügten Bleichsalze sofort mit der zu

ihrer Desoxidation nothwendigen Menge von Wasserstoffsuperoxid zusammen, so könnte unter solchen Umständen auch nicht der kleinste Theil der vorhandenen Indigotinctur zerstört werden, weil sofort aller bleichende (negativ-active) Sauerstoff des Kalipermanganates oder Hypochlorites durch den positiv-activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides in unthätigen Sauerstoff übergeführt würde, welcher als solcher das gelöste Indigoblau nicht zu oxidiren, also auch nicht zu entfärben vermag. Man könnte auch sagen, dass in dem vorliegenden Falle der active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides gegenüber dem thätigen Sauerstoff der Permanganate oder Hypochlorite oxidirbarer als das Indigoblau selbst sei und für diesen Farbstoff jenes $\overset{0}{\oplus}$ eintrete.

Es ist jedoch leicht einzusehen, dass eine Vermischung der Permanganatlösung u. s. w. mit der HO_2-haltigen Indigotinctur, so wie sie vorhin vorausgesetzt worden, zu den Unmöglichkeiten gehört; denn wie man auch diese Flüssigkeiten zusammenbringen mag, so kann doch nicht verhindert werden, dass übermangansaures Kali oder unterchlorichtsaures Natron für einen Augenblick da und dort in einem, wenn auch noch so kleinen Ueberschusse vorhanden sei, was nothwendig eine theilweise Zerstörung der Indigotinctur zur Folge haben muss, sollte letztere auch noch so reichlich mit Wasserstoffsuperoxid versetzt sein.

Das besprochene Verhalten der HO_2-haltigen Indigolösung zu den Permanganaten und Hypochloriten veranlasst mich zu einigen Bemerkungen über den Einfluss des nascirenden Zustandes des Sauerstoffes auf die Verbindbarkeit dieses Körpers mit andern Stoffen, welche sich mir von selbst an die Hand zu geben scheinen.

Es wird so ziemlich allgemein angenommen, dass der Status nascens einer Materie auf deren chemisches Verhal-

ten gegen dritte Körper einen Einfluss ausübe, d. h. dass in dem Augenblick, wo dieselbe aus einer Verbindung frei werde, sie ganz besonders geneigt sei, wieder anderweitige chemische Verbindungen einzugehen. So werden namentlich von manchen Chemikern die eminent-oxidirenden Eigenschaften des bei der Wasserelectrolyse austretenden Sauerstoffes dem nascirenden Zustande dieses Elementes beigemessen, und sie glauben diess desshalb thun zu dürfen, weil sie von der Annahme ausgehen, dass die Gasförmigkeit des Sauerstoffes ein seiner chemischen Affinität entgegenwirkender physikalischer Zustand sei. Da nun der Sauerstoff im Augenblicke seiner electrolytischen Abtrennung noch nicht die Gasform habe, so meinen sie, dass er desshalb auch viel geneigter sein müsse, mit einer ihm dargebotenen oxidirbaren Materie sich chemisch zu verbinden, als er es sein könne, nachdem er den luftigen Zustand angenommen.

Zu wiederholten Malen schon habe ich mich veranlasst gefunden, mit Bezug auf den Sauerstoff wenigstens diese Annahme als irrig zu bezeichnen und die Ansicht geltend zu machen, dass die oxidirende Wirksamkeit dieses Elementes nicht sowohl durch Cohärenzverhältnisse als durch seine chemischen oder allotropen Zustände bedingt sei, über, deren nächste Ursache wir freilich dermalen noch gar nichts wissen. Und als einen der triftigsten Gründe für diese Ansicht habe ich die Thatsache angeführt, dass der freie ozonisirte Sauerstoff, trotz seiner Luftigkeit, schon in der Kälte gerade so kräftig zu oxidiren vermag, als diess z. B. der bei der Wasserelectrolyse an der positiven Electrade nascirende Sauerstoff thut.

Da es für die Wissenschaft gewiss nicht gleichgültig ist, ob man irgend einer ihrem Gebiete angehörigen Erscheinung eine falsche oder wahre Ursache unterlegt, und der besagte Status nascens als nächster Grund vieler che-

mischen Wirkungen betrachtet wird, so kann ich nicht umhin, noch weitere thatsächliche Gründe beizubringen, welche zu Gunsten meiner Ansicht sprechen und die ich in dem oben erwähnten Verhalten der HO_2-haltigen Indigolösung gegen die Permanganate und Hypochlorite zu finden glaube.

Der Sauerstoff der genannten Salze, trotz seiner chemischen Gebundenheit, oxidirt dennoch das gelöste Indigoblau mit grösster Energie, und zwar nach meinem Dafürhalten desshalb, weil er sich darin im negativ-activen Zustand (als $\overset{o}{(-)}$) befindet oder weil die Permanganate und Hypochlorite Ozonide sind. Ist nun in der Indigolösung das Antozonid $HO + \overset{o}{(+)}$ zugegen, so wird frühern Angaben zufolge der Theil des Wasserstoffsuperoxides, welcher mit dem Permanganat oder Hypochlorit zusammentrifft, das erstere dieser Salze in Manganoxidulsulfat, Kalisulfat und gewöhnlichen Sauerstoff, das zweite in Chlormetall und ebenfalls unthätigen Sauerstoff sich umsetzen. Dieser passiv gewordene Sauerstoff aber (von dem angewendeten Ozonid und Antozonid herrührend), obwohl er im Augenblicke seiner Abtrennung im Statu nascenti sich befinden muss, vermag dennoch nicht das mit ihm in Berührung kommende gelöste Indigoblau zu oxidiren; denn ohne auf den Farbstoff im Mindesten einzuwirken, nimmt der besagte Sauerstoff Gasform an und scheidet sich aus der Flüssigkeit ab.

Hieraus scheint mir zur Genüge hervorzugehen, dass nicht der Status nascens des Sauerstoffes als solcher es ist, welcher diesem Körper sein eminent oxidirendes Vermögen ertheilt, sondern dass irgend ein anderer, von Cohärenzverhältnissen unabhängiger Zustand es sei, auf welchem jenes Vermögen beruhe. Nur wenn der Sauerstoff im Augenblicke seiner Abtrennung aus einer Verbindung in dem

$\overset{0}{\oplus}$- oder $\overset{0}{\ominus}$-Zustande sich befindet, vermag er sich nach meiner Vermuthung mit dieser oder jener Materie (je nach ihrer chemischen Natur) chemisch zu verbinden, nicht aber der im O-Zustande nascirende Sauerstoff, welcher so oder anders unwirksam ist.

Ob der Status nascens anderer Körper, z. B. des Stickstoffes, Wasserstoffes u. s. w. als solcher deren chemische Verbindbarkeit bedinge, oder ob dieselbe wie beim Sauerstoff abhängig sei von bestimmten allotropen Zuständen, welche die genannten Stoffe anzunehmen vermögen, sind Fragen, auf welche ich noch keine Antwort zu geben wage, weil hiefür thatsächliche Anhaltspunkte noch des Gänzlichen fehlen. Es ist diess aber ein Gegenstand, der vollen Aufmerksamkeit des chemischen Forschers werth, und ein Feld der Untersuchung, welches, wenn von berufenen Händen bebaut, eine reiche Erndte für die Wissenschaft hoffen lässt.

---

5. Ueber das Verhalten der Superoxide des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle zu den mangan- und eisensauren Salzen.

Von C. F. Schoenbein.

Die Thatsache, dass die Uebermangansäure wie auch deren Salze und die Superoxide des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle sich gegenseitig desoxidiren, liess vermuthen, dass in ähnlicher Weise auch die mangansauren Salze gegenüber den genannten Superoxiden sich verhalten würden, insofern nämlich das ausgezeichnete oxidirende Vermögen der Manganate demjenigen der Permanganate sehr gleicht und diess wahrscheinlich macht, dass wie die Uebermangansäure, so auch die Mangansäure negativ-activen

Sauerstoff enthalte. Wäre dem so, so müsste dieser Sauerstoff durch $\overset{0}{\oplus}$-haltige Materien in den unthätigen Zustand übergeführt (siehe meinen Aufsatz „über die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxiden u. s. w.“ im letzten Hefte dieser Verhandlungen) und desshalb in Freiheit gesetzt werden, was auch nachstehenden Angaben gemäss in Wirklichkeit geschieht.

Mangansaures Kali und Wasserstoffsuperoxid. Die tiefgrüne Lösung dieses Salzes wird beim Vermischen mit Wasserstoffsuperoxid augenblicklich entfärbt und es findet gleichzeitig unter Ausscheidung von Manganoxid eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoff statt, welcher in dem gewöhnlichen Zustande sich befindet, wie schon aus dessen völliger Geruchlosigkeit, namentlich aber aus dessen Unfähigkeit, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, mit aller Sicherheit hervorgeht.

Es setzt sich nämlich unter diesen Umständen das Manganat in freies Kali, Manganoxid und gewöhnliches Sauerstoffgas, und das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und O um. Wird in (durch SO_3 oder NO_5) angesäuertes Wasserstoffsuperoxid Manganatlösung gegossen, so entfärbt sich diese ebenfalls augenblicklich unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, wobei sich jedoch kein Manganoxid abscheidet, sondern eine farblose Flüssigkeit erhalten wird, welche nichts anderes als ein Manganoxidul- und Kalisalz gelöst enthält, woraus erhellt, dass unter diesen Umständen die Mangansäure zu Oxidul reducirt wird und das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt.

Mangansaures Kali und die Superoxide der alkalischen Metalle. Führt man in die grüne Lösung des Manganates die fein gepulverten Superoxide des Kaliums oder Natriums ein, so entfärbt sich dieselbe unver-

weilt unter stürmischer Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Ausscheidung von Manganoxid. Sind Manganatlösung und Kaliumsuperoxid in geeignetem Verhältniss zusammen gebracht worden, so trifft man in der farblosen und abfiltrirten Flüssigkeit nur Kali gelöst an, aus welchen Thatsachen hervorgeht, dass mangansaures Kali und Kaliumsuperoxid in Kali, Manganoxid und gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzen.

Es dürfte kaum nöthig sein noch beizufügen, dass das mangansaure Natron völlig gleich dem Kalimanganat sich verhält, wovon ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe; erwähnen muss ich aber ausdrücklich, dass auch das Bariumsuperoxid reducirend auf die Manganate einwirkt; denn schüttelt man fein gepulvertes BaO_2 nur kurze Zeit mit wässrigem mangansauren Kali zusammen, so verschwindet die grüne Färbung dieser Lösung, scheidet sich Manganoxid aus, wird gewöhnliches Sauerstoffgas entbunden und enthält die abfiltrirte Flüssigkeit nur Kali und einigen Baryt gelöst. Wie man hieraus ersieht, verhält sich gegen das gelöste Manganat BaO_2 ganz gleich den Superoxiden des Wasserstoffes, Kaliums und Natriums, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Bariumsuperoxid weniger rasch desoxidirend wirkt als HO_2, KO_3 u. s. w., welche schwächere Wirksamkeit das Verhalten jenes Superoxides zum Wasser leicht erklärt.

Im Vorbeigehen will ich bemerken, dass das ozonisirte (oder vielmehr antozonisirte) Terpentinöl gegenüber den Manganaten ein dem Wasserstoffsuperoxid ganz ähnliches Verhalten zeigt. Wird in hinreichender Menge stark ozonisirtes Terpentinöl (das meinige enthielt 3 % übertragbaren Sauerstoffes) mit Kalimanganatlösung lebhaft geschüttelt, so entfärbt sich letztere beinahe augenblicklich unter Ausscheidung von Manganoxid und Desozonisation des Oeles, während das sauerstofffreie Terpentinöl auf das Manganat

suchungen scheinen mir die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel zu stellen.

Beim Vermischen von Wasserstoffsuperoxid mit der wässrigen Lösung irgend eines Hypochlorites, z. B. des unterchlorichtsauren Natrons, tritt sofort eine lebhafte Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases ein und sind beide Flüssigkeiten im rechten Verhältnisse zusammengebracht worden, so trifft man im Gemisch weder Wasserstoffsuperoxid noch Hypochlorit mehr an, wie beides daran erkannt wird, dass dasselbe weder die mit SO_3 angesäuerte Kalipermanganatlösung mehr entfärbt, noch die Indigolösung zerstört. Das Natronhypochlorit zerfällt unter diesen Umständen in salzsaures Natron und gewöhnliches Sauerstoffgas, und das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und ebenfalls O, aus welchen Thatsachen hervorgeht, dass Wasserstoffsuperoxid und unterchlorichtsaures Natron wie HO_2 und Kalipermanganat sich gegenseitig katalysiren oder desoxidiren. Da nun nach meinem Dafürhalten das Wasserstoffsuperoxid $= HO + \overset{0}{\oplus}$ oder ein Antozonid ist, dasselbe desshalb auf Sauerstoffverbindungen, welche $\overset{0}{\ominus}$ enthalten oder Ozonide sind, reducirend einwirkt, und dem Gesagten zufolge die Hypochlorite wie die andern Ozonide: Uebermangansäure, Bleisuperoxid u. s. w. ihres $\overset{0}{\ominus}$ durch Wasserstoffsuperoxid beraubt werden, so schliesse ich hieraus, dass die unterchlorichtsauren Salze ebenfalls negativ-activen Sauerstoff enthalten und nehme daher an, dass eben dieser ihr Gehalt an $\overset{0}{\ominus}$ es sei, wesshalb sie durch $HO + \overset{0}{\oplus}$ desoxidirt werden.

Von der Davy'schen Hypothese ausgehend, nach welcher die unterchlorichte Säure $= ClO$ und salzsaures Natron $= NaCl$ ist, muss man annehmen, dass durch das $\overset{0}{\oplus}$

des Wasserstoffsuperoxides nicht nur der Sauerstoff der unterchlorichten Säure, sondern auch noch derjenige des Natriumoxides in Freiheit gesetzt werde, weil aus unterchlorichtsaurem Natron Chlornatrium wird. Ich halte bekanntlich mit Berthollet das Chlor für eine sauerstoffhaltige Materie, für Muriumsuperoxid $= MuO + \overset{0}{\ominus}$, desshalb die unterchlorichte Säure für $MuO + 2\overset{0}{\ominus}$, das Natronhypochlorit für $NaO, MuO + 2\overset{0}{\ominus}$ und das Chlornatrium für NaO, MuO. Nach dieser Annahme gleicht sich der positiv-active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides mit dem negativ-activen Sauerstoff der unterchlorichten Säure zu unthätigem Sauerstoff aus und brauche ich das Natriumoxid nicht desoxidirt werden zu lassen. In Betracht der von mir im vorigen Hefte mitgetheilten, die gegenseitige Katalyse gewisser sauerstoffhaltigen Verbindungen betreffenden Thatsachen muss ich es in der That für höchst unwahrscheinlich halten, dass das Natron des Hypochlorites durch Wasserstoffsuperoxid desoxidirt werde, weil dessen Sauerstoff nicht im negativ-activen Zustande sich befindet.

---

4. Ueber ein eigenthümliches Verhalten der wasserstoffsuperoxidhaltigen Indigolösung zu den übermangansauren und unterchlorichtsauren Salzen und die Einflusslosigkeit des nascirenden Sauerstoffes auf das oxidirende Vermögen dieses Elementes.

Von C. F. Schoenbein.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass der freie ozonisirte Sauerstoff $(\overset{0}{\ominus})$ wie auch die Sauerstoffverbin-

dungen, welche ich Ozonide ($X + \overset{0}{\ominus}$) nenne, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau schon in der Kälte rasch zerstören, d. h. zu Isatin oxidiren, und jeder Chemiker weiss, dass unter den besagten Materien die Uebermangansäure und unterchlorichte Säure wie deren Salze in erwähnter Hinsicht sich ganz besonders auszeichnen, wesshalb ja auch die Hypochlorite zur Erreichung von Bleichzwecken im Grossen eine so allgemeine Anwendung finden.

Was dagegen das Wasserstoffsuperoxid betrifft, das im Rufe steht, ein grosses oxidirendes Vermögen zu besitzen, so haben meine frühern Versuche gezeigt, dass es gegenüber der Indigolösung nichts weniger als ein sehr kräftiges Bleichmittel sich verhält, wie daraus erhellt, dass dasselbe, durch verhältnissmässig sehr kleine Mengen von Indigotinctur gebläut, mehrere Stunden Zeit zu seiner vollständigen Entfärbung bedarf.

Unsere bisherigen Kenntnisse über die oxidirenden oder bleichenden Wirkungen, welche das übermangansaure Kali, die Hypochlorite und das Wasserstoffsuperoxid auf die Indigolösung für sich allein hervorbringen, konnten auch nicht entfernt die sonderbaren Thatsachen vermuthen lassen, welche den Gegenstand dieser Mittheilungen bilden, zu deren Ermittelung aber die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über die entgegengesetzt-thätigen Zustände des Sauerstoffes mich nothwendig führen mussten.

Trägt man tropfenweise und unter lebhaftem Umrühren die (mit SO_3 schwach angesäuerte) Lösung des übermangansauren Kalis oder diejenige (ohne Säuerung) irgend eines unterchlorichtsauren Salzes, z. B. des Natronhypochlorites, in ein Gemisch von Indigotinctur und Wasserstoffsuperoxid ein, so wird zur Entfärbung dieser Flüssigkeit eine Menge des einen oder andern der genannten Salze erfordert, ungleich grösser als diejenige ist, durch welche die vorhan-

dene aber von Wasserstoffsuperoxid freie Indigotinctur zerstört worden wäre, und zwar braucht man zur Entbläuung einer gegebenen Menge von Indigolösung um so mehr Kalipermanganat oder Natronhypochlorit, je grösser die ihr beigemischte Menge des Wasserstoffsuperoxides ist, alle übrigen Umstände sonst gleich. Bei einem derartigen Versuche habe ich es z. B. dahin gebracht, zur völligen Zerstörung eines gegebenen Quantums ziemlich reichlich mit HO_2 vermischter Indigolösung das Sechszigfache derjenigen Menge von Natronhypochlorit anwenden zu müssen, welche zur Entbläuung der HO_2-freien Indigotinctur hingereicht hätte. Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau durch die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxides gegen die oxidirende Wirkung des übermangansauren Kalis oder unterchlorichtsauren Natrons geschützt wird oder, um die Sache etwas paradox auszudrücken, dass ein oxidirendes Agens eine andere ebenfalls oxidirende Materie in ihrer chemischen Wirksamkeit hemmt.

Diese auffallende Thatsache findet jedoch ihre einfache Erklärung in dem von mir ermittelten Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zu den Lösungen des übermangansauren Kalis und unterchlorichtsauren Natrons, welche Salze bei ihrem Zusammentreffen mit HO_2 sich umsetzen: das mit SO_3 angesäuerte gelöste Permanganat in Manganoxidulsulfat, Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas, und das Hypochlorit: in Chlornatrium, Wasser und ebenfalls unthätigen Sauerstoff, wobei noch in Betracht kommt das Unvermögen von O, auf die Indigolösung oxidirend einzuwirken.

Wäre es möglich, das gelöste übermangansaure Kali oder unterchlorichtsaure Natron in die wasserstoffsuperoxidhaltige Indigolösung so einzuführen, dass in diesem Gemisch jene Salzlösungen nirgends im Ueberschusse vorhanden wären, kämen mit andern Worten in dem besagten Gemisch die ihm beigefügten Bleichsalze sofort mit der zu

nen, wie sich diese Torsion nach längerer Zeit der Ruhe geändert hatte.

2) Flachstahl 2mm dick, 7,5mm breit, 560mm lang, tordirt bei 100°.

T_{100}	T_0	T_{100}	T_0
20,2	19,5	19,2	19,8
102	101,5	100,8	101
247	247,5	246,1	246,2
544	544,5	542,1	543,8

3) Flachstahl von denselben Dimensionen, tordirt bei 100°.

T_{100}	T_0	T_{100}	T_0
73,7	73	71,5	—
244,3	244,1	242,5	243,2
511,2	511,1	507,9	509,2

4) Stahldraht 2mm dick, 600mm lang, tordirt bei 100°.

T_{100}	T_0	T_{100}	T_0	T_{100}
79,5	81,8	75,5	—	—
153,5	155,9	149	152,3	148
521	526	518,5	—	—

In anderen Versuchen wurden die Drähte vor der Temperaturänderung erst durch eine der ursprünglichen Drillung entgegengesetzte Torsion zum Theil detordirt. In der folgenden Tabelle ist die ursprüngliche Torsion des Drahtes unter T, die nach der Detorsion zurückgebliebene Torsion unter t, die beim nachherigen Erwärmen und Erkälten beobachtete mit t_{100}, t_0 u. s. f. verzeichnet.

T	t	t_{100}	t_0
195	195	185	188,5
428,7	428,7	417,5	424,3
440	293,0	290,5 (292)	296,4
410,5	168,6	167,5 (168,6)	174,5
415,5	4,3	3,7 (7,5)	11,5

Beim Erhitzen der tordirten und dann theilweise detor-

ten gegen dritte Körper einen Einfluss ausübe, d. h. dass in dem Augenblick, wo dieselbe aus einer Verbindung frei werde, sie ganz besonders geneigt sei, wieder anderweitige chemische Verbindungen einzugehen. So werden namentlich von manchen Chemikern die eminent-oxidirenden Eigenschaften des bei der Wasserelectrolyse austretenden Sauerstoffes dem nascirenden Zustande dieses Elementes beigemessen, und sie glauben diess desshalb thun zu dürfen, weil sie von der Annahme ausgehen, dass die Gasförmigkeit des Sauerstoffes ein seiner chemischen Affinität entgegenwirkender physikalischer Zustand sei. Da nun der Sauerstoff im Augenblicke seiner electrolytischen Abtrennung noch nicht die Gasform habe, so meinen sie, dass er desshalb auch viel geneigter sein müsse, mit einer ihm dargebotenen oxidirbaren Materie sich chemisch zu verbinden, als er es sein könne, nachdem er den luftigen Zustand angenommen.

Zu wiederholten Malen schon habe ich mich veranlasst gefunden, mit Bezug auf den Sauerstoff wenigstens diese Annahme als irrig zu bezeichnen und die Ansicht geltend zu machen, dass die oxidirende Wirksamkeit dieses Elementes nicht sowohl durch Cohärenzverhältnisse als durch seine chemischen oder allotropen Zustände bedingt sei, über, deren nächste Ursache wir freilich dermalen noch gar nichts wissen. Und als einen der triftigsten Gründe für diese Ansicht habe ich die Thatsache angeführt, dass der freie ozonisirte Sauerstoff, trotz seiner Luftigkeit, schon in der Kälte gerade so kräftig zu oxidiren vermag, als diess z. B. der bei der Wasserelectrolyse an der positiven Electrade nascirende Sauerstoff thut.

Da es für die Wissenschaft gewiss nicht gleichgültig ist, ob man irgend einer ihrem Gebiete angehörigen Erscheinung eine falsche oder wahre Ursache unterlegt, und der besagte Status nascens als nächster Grund vieler che-

mischen Wirkungen betrachtet wird, so kann ich nicht umhin, noch weitere thatsächliche Gründe beizubringen, welche zu Gunsten meiner Ansicht sprechen und die ich in dem oben erwähnten Verhalten der HO_2-haltigen Indigolösung gegen die Permanganate und Hypochlorite zu finden glaube.

Der Sauerstoff der genannten Salze, trotz seiner chemischen Gebundenheit, oxidirt dennoch das gelöste Indigoblau mit grösster Energie, und zwar nach meinem Dafürhalten desshalb, weil er sich darin im negativ-activen Zustand (als $\overset{0}{\ominus}$) befindet oder weil die Permanganate und Hypochlorite Ozonide sind. Ist nun in der Indigolösung das Antozonid $HO + \overset{0}{\oplus}$ zugegen, so wird frühern Angaben zufolge der Theil des Wasserstoffsuperoxides, welcher mit dem Permanganat oder Hypochlorit zusammentrifft, das erstere dieser Salze in Manganoxidulsulfat, Kalisulfat und gewöhnlichen Sauerstoff, das zweite in Chlormetall und ebenfalls unthätigen Sauerstoff sich umsetzen. Dieser passiv gewordene Sauerstoff aber (von dem angewendeten Ozonid und Antozonid herrührend), obwohl er im Augenblicke seiner Abtrennung im Statu nascenti sich befinden muss, vermag dennoch nicht das mit ihm in Berührung kommende gelöste Indigoblau zu oxidiren; denn ohne auf den Farbstoff im Mindesten einzuwirken, nimmt der besagte Sauerstoff Gasform an und scheidet sich aus der Flüssigkeit ab.

Hieraus scheint mir zur Genüge hervorzugehen, dass nicht der Status nascens des Sauerstoffes als solcher es ist, welcher diesem Körper sein eminent oxidirendes Vermögen ertheilt, sondern dass irgend ein anderer, von Cohärenzverhältnissen unabhängiger Zustand es sei, auf welchem jenes Vermögen beruhe. Nur wenn der Sauerstoff im Augenblicke seiner Abtrennung aus einer Verbindung in dem

$\overset{0}{\oplus}$- oder $\overset{0}{\ominus}$-Zustande sich befindet, vermag er sich nach meiner Vermuthung mit dieser oder jener Materie (je nach ihrer chemischen Natur) chemisch zu verbinden, nicht aber der im O-Zustande nascirende Sauerstoff, welcher so oder anders unwirksam ist.

Ob der Status nascens anderer Körper, z. B. des Stickstoffes, Wasserstoffes u. s. w. als solcher deren chemische Verbindbarkeit bedinge, oder ob dieselbe wie beim Sauerstoff abhängig sei von bestimmten allotropen Zuständen, welche die genannten Stoffe anzunehmen vermögen, sind Fragen, auf welche ich noch keine Antwort zu geben wage, weil hiefür thatsächliche Anhaltspunkte noch des Gänzlichen fehlen. Es ist diess aber ein Gegenstand, der vollen Aufmerksamkeit des chemischen Forschers werth, und ein Feld der Untersuchung, welches, wenn von berufenen Händen bebaut, eine reiche Erndte für die Wissenschaft hoffen lässt.

---

5. Ueber das Verhalten der Superoxide des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle zu den mangan- und eisensauren Salzen.

Von C. F. SCHŒNBEIN.

Die Thatsache, dass die Uebermangansäure wie auch deren Salze und die Superoxide des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle sich gegenseitig desoxidiren, liess vermuthen, dass in ähnlicher Weise auch die mangansauren Salze gegenüber den genannten Superoxiden sich verhalten würden, insofern nämlich das ausgezeichnete oxidirende Vermögen der Manganate demjenigen der Permanganate sehr gleicht und diess wahrscheinlich macht, dass wie die Uebermangansäure, so auch die Mangansäure negativ-activen

Sauerstoff enthalte. Wäre dem so, so müsste dieser Sauerstoff durch ⊕-haltige Materien in den unthätigen Zustand übergeführt (siehe meinen Aufsatz „über die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxiden u. s. w." im letzten Hefte dieser Verhandlungen) und desshalb in Freiheit gesetzt werden, was auch nachstehenden Angaben gemäss in Wirklichkeit geschieht.

Mangansaures Kali und Wasserstoffsuperoxid. Die tiefgrüne Lösung dieses Salzes wird beim Vermischen mit Wasserstoffsuperoxid augenblicklich entfärbt und es findet gleichzeitig unter Ausscheidung von Manganoxid eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoff statt, welcher in dem gewöhnlichen Zustande sich befindet, wie schon aus dessen völliger Geruchlosigkeit, namentlich aber aus dessen Unfähigkeit, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, mit aller Sicherheit hervorgeht.

Es setzt sich nämlich unter diesen Umständen das Manganat in freies Kali, Manganoxid und gewöhnliches Sauerstoffgas, und das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und O um. Wird in (durch SO_3 oder NO_5) angesäuertes Wasserstoffsuperoxid Manganatlösung gegossen, so entfärbt sich diese ebenfalls augenblicklich unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, wobei sich jedoch kein Manganoxid abscheidet, sondern eine farblose Flüssigkeit erhalten wird, welche nichts anderes als ein Manganoxidul- und Kalisalz gelöst enthält, woraus erhellt, dass unter diesen Umständen die Mangansäure zu Oxidul reducirt wird und das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt.

Mangansaures Kali und die Superoxide der alkalischen Metalle. Führt man in die grüne Lösung des Manganates die fein gepulverten Superoxide des Kaliums oder Natriums ein, so entfärbt sich dieselbe unver-

weilt unter stürmischer Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Ausscheidung von Manganoxid. Sind Manganatlösung und Kaliumsuperoxid in geeignetem Verhältniss zusammen gebracht worden, so trifft man in der farblosen und abfiltrirten Flüssigkeit nur Kali gelöst an, aus welchen Thatsachen hervorgeht, dass mangansaures Kali und Kaliumsuperoxid in Kali, Manganoxid und gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzen.

Es dürfte kaum nöthig sein noch beizufügen, dass das mangansaure Natron völlig gleich dem Kalimanganat sich verhält, wovon ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe; erwähnen muss ich aber ausdrücklich, dass auch das Bariumsuperoxid reducirend auf die Manganate einwirkt; denn schüttelt man fein gepulvertes BaO_2 nur kurze Zeit mit wässrigem mangansauren Kali zusammen, so verschwindet die grüne Färbung dieser Lösung, scheidet sich Manganoxid aus, wird gewöhnliches Sauerstoffgas entbunden und enthält die abfiltrirte Flüssigkeit nur Kali und einigen Baryt gelöst. Wie man hieraus ersieht, verhält sich gegen das gelöste Manganat BaO_2 ganz gleich den Superoxiden des Wasserstoffes, Kaliums und Natriums, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Bariumsuperoxid weniger rasch desoxidirend wirkt als HO_2, KO_3 u. s. w., welche schwächere Wirksamkeit das Verhalten jenes Superoxides zum Wasser leicht erklärt.

Im Vorbeigehen will ich bemerken, dass das ozonisirte (oder vielmehr antozonisirte) Terpentinöl gegenüber den Manganaten ein dem Wasserstoffsuperoxid ganz ähnliches Verhalten zeigt. Wird in hinreichender Menge stark ozonisirtes Terpentinöl (das meinige enthielt 3 % übertragbaren Sauerstoffes) mit Kalimanganatlösung lebhaft geschüttelt, so entfärbt sich letztere beinahe augenblicklich unter Ausscheidung von Manganoxid und Desozonisation des Oeles, während das sauerstoffreie Terpentinöl auf das Manganat

zwar auch reducirend einwirkt, im Vergleich mit dem ozonisirten Oele jedoch merklich langsamer, wie daraus erhellt, dass durch dieselben Mengen ozonisirten und sauerstofffreien Oeles, mit den gleichen Quantitäten Manganatlösung behandelt, die letztere in sehr ungleichen Zeiten entfärbt wird. Zum Hervorbringen der gleichen Desoxidationswirkung braucht das ozonisirte Oel unter sonst ganz gleichen Umständen kaum so viel Sekunden, als das sauerstofffreie Oel Minuten.

Von der Verbindung $KFeO_4$, welche die Chemiker für eisensaures Kali ansehen, ist wohl bekannt, dass sie einen Theil ihres Sauerstoffes leicht an oxidirbare Substanzen abgibt und in dieser Hinsicht ganz ähnlich den Manganaten und Permanganaten sich verhält. Das Kaliferrat hat mit den letztgenannten Salzen namentlich auch das Vermögen gemein, aus Salzsäure Chlor zu entbinden.

Dieses Verhalten gab der Vermuthung Raum, dass durch die Superoxide des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle die Säure des Kaliferrates eben so reducirt werde, wie diess mit der Mangan- und Uebermangansäure der Fall ist, d. h. dass ein Theil der Eisensäure im negativ-activen Zustande sich befinde, und meine darüber angestellten Versuche haben diese Vermuthung auch vollkommen bestätiget, wie aus folgenden Angaben erhellen wird.

Eisensaures Kali und Wasserstoffsuperoxid. Zunächst will ich bemerken, dass die zu meinen Versuchen dienende Ferratlösung nach dem Poggendorff'schen Verfahren bereitet wurde, das bekanntlich darin besteht, dass man Gusseisen von reiner Oberfläche als positive Electrode in starker Kalilösung längere Zeit wirken lässt. Die so erhaltene Flüssigkeit war bis zur Undurchsichtigkeit tiefroth gefärbt und somit ziemlich reich an eisensaurem Kali.

Vermischt man Wasserstoffsuperoxid mit dieser Salzlösung, so wird sie augenblicklich entfärbt unter Ausschei-

dung von Eisenoxidhydrat und lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases. Wird dem gelösten Ferrate nicht mehr Wasserstoffsuperoxid beigefügt, als eben zur Desoxidation der vorhandenen Eisensäure erforderlich ist, so findet sich in der abfiltrirten Flüssigkeit nur Kali gelöst vor, woraus erhellt, dass eisensaures Kali und Wasserstoffsuperoxid sich in Kali, Eisenoxid, Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas umsetzen.

Zu den eben beschriebenen und weiter unten erwähnten katalytischen Versuchen kann man sich auch der nach Fremy's Methode dargestellten Kaliferratlösung bedienen, trotz des Umstandes, dass sie in Folge ihrer Bereitungsweise neben eisensaurem Kali und Chlorkalium auch noch Kalihypochlorit und Chlorat enthält. In diesem Falle hat man es mit zwei Sauerstoffsalzen zu thun, deren Säuren durch das Wasserstoffsuperoxid reducirt werden: mit dem Kaliferrat und Kalihypochlorit. (Man sehe oben meine Mittheilung über die gegenseitige Katalyse des Wasserstoffsuperoxides und der Hypochlorite.)

Eisensaures Kali und die Superoxide der alkalischen Metalle. Wird zu der Kaliferratlösung in hinreichender Menge fein gepulvertes Kalium- oder Natriumsuperoxid gefügt, so entfärbt sich dieselbe augenblicklich unter Ausscheidung von Eisenoxidhydrat und lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und enthält die abfiltrirte Flüssigkeit nur Kali, oder bei Anwendung von Natriumsuperoxid Kali und Natron, was zeigt, dass Kaliferrat und Kaliumsuperoxid u. s. w. in Eisenoxid, gewöhnlichen Sauerstoff und Kali u. s. w. sich umsetzen. In ähnlicher Weise, nur etwas langsamer, wirkt auch das Bariumsuperoxid desoxidirend auf die Säure des Ferrates ein, wie daraus erhellt, dass die Lösung dieses Salzes nach kurzem Schütteln mit fein gepulvertem BaO_2 sich entfärbt, selbstverständlich ebenfalls unter Ausscheidung von Eisenoxid-

zifisches Gewicht) wesentlich von einander sich unterscheiden.

Sollte es uns einmal gelingen, die entgegengesetzt thätigen Sauerstoffarten in ihrem vollkommen reinen Zustande darzustellen, so dürften wir bei ihrer Vermischung Wärme- vielleicht selbst Lichtentwickelung (eine Verbrennung), Dichtigkeitsveränderung der zu O sich ausgleichenden gasförmigen $\overset{0}{\oplus}$ und $\overset{0}{\ominus}$ nach einem einfachen Gesetz und noch andere theoretisch bedeutungsvollen Erscheinungen wahrnehmen, d. h. zu der wichtigen Kenntniss gelangen, dass chemische Vorgänge nicht bloss zwischen ungleichartigen Materien, sondern auch zwischen stofflich gleichen, zuständlich jedoch verschiedenen Körpern stattfinden können. Eine derartige Bereicherung unseres thatsächlichen Wissens müsste aber auch, wie leicht einzusehen, einen grossen Fortschritt der theoretischen Chemie begründen und unsere Einsicht in die Ursache und das Wesen des Chemismus namhaft erweitern, wesshalb es auch wohl der Mühe werth ist, durch unablässiges Forschen einem solchen Ziele näher zu rücken.

PHYSIK.

Ueber die Torsion, die Biegung und den Magnetismus.

Von G. Wiedemann.

Eine Reihe von Beobachtungen hatte mich vermuthen lassen, dass die durch mechanische Mittel hervorgebrachten Aenderungen der Gestalt der Körper nach ganz ähnlichen Gesetzen von den dieselben bedingenden Kräften abhängen, wie die Magnetisirung der magnetischen Metalle von den dieselbe bewirkenden magnetisirenden Kräften. Ich habe deshalb die Gesetze der Torsion und Biegung der Körper einerseits ebenso wie die der Magnetisirung des Eisens und Stahles anderseits in dieser Beziehung einer neuen Untersuchung unterworfen, deren Resultate ich im Folgenden mitzutheilen mir erlaube.

I. Torsion.

Um die Torsion verschiedener Drähte zu untersuchen, wurde der folgende Apparat construirt, welcher gestattete, dieselben durch genau messbare Kräfte zu tordiren und ihre Torsion mit Sicherheit zu messen.

An einem in die Wand des Zimmers fest eingelassenen Arm von Holz war eine viereckige Metallplatte *a* befestigt (Fig. 1 Taf. I), gegen welche vermittelst vier Schrauben

eine zweite gut aufgepasste Metallplatte geschraubt werden konnte. Zwischen diesen Platten wurde der Draht *z*, welcher tordirt werden sollte, in verticaler Lage eingeklemmt. Unten war der Draht *z* in eine Klemme *b* eingeschraubt. Dieselbe bestand aus zwei dicken Messingplatten, welche vermittelst zweier Schrauben fest gegeneinander gedrückt wurden. Die eine der Messingplatten der Klemme setzte sich unterhalb in eine starke Röhre *c* von Messing fort, deren Axe genau in der Verlängerung des eingespannten Drahtes lag. In der Röhre *c* wurde vermittelst eines durchgeschobenen Stiftes die unterhalb bei *h* in eine harte Spitze endigende Axe *dh* von Stahl unbeweglich festgehalten. Diese Stahlaxe trug die kreisförmige Messingscheibe *ee* von 140 Millim. Durchmesser. Der Rand dieser letzteren war zu einer Nuth ausgedreht und oberhalb mit einer Gradtheilung versehen, an welcher ein seitlich angebrachter Zeiger *f* die Drehungen um die Axe abzulesen gestattete. Ausserdem war auf die Axe *dh* ein messingenes Röhrchen aufgeschoben, welches den Spiegel *x* trug, in dem man vermittelst einer vorgestellten Scala und eines Fernrohres die kleineren Drehungen der Axe messen konnte. Der Abstand der Scala vom Spiegel *x* betrug bei allen Versuchen zwischen 800 und 1000 Millim. Auf die Stahlaxe war unter der getheilten Messingscheibe ein Rohr *k* von Stahl fest aufgesetzt, an welchem vermittelst eines Stahlbügels *i* eine 770 Millim. lange Messingstange *g* hing, die genau in die Verlängerung der Axe fiel. Das Ende der Stange *g* wurde mit Gewichten *G* belastet, welche den zwischen den Klemmen *a* und *b* befestigten Draht *z* spannten. Ein seitlich auf einem besonderen Gestell angebrachter Arm *m* von Messing trug vorn eine Schraube *l*, in welche oben ein Achathütchen eingelassen war. Durch Verschieben des Armes *m* auf seinem Lager und Heben oder Senken der Schraube *l* konnte man den Apparat so einstellen, dass die untere Spitze *h* der

Stahlaxe genau in dem Achathütchen spielte. Um die Messingscheibe *e* war ein dünner Seidenfaden gewunden, dessen eines Ende *n* über eine kleine leicht bewegliche Rolle ging und durch einen kleinen Ring *y* von Messing nur gerade gespannt erhalten wurde. Das andere Ende *o* des Fadens ging über ein verticales, sehr leicht bewegliches, genau centrirtes Rad *p* (das Rad einer Atwood'schen Fallmaschine von Oertling). Wurden an das herabhängende Ende dieses Theiles des Fadens, welches einen dem Ring *y* genau gleichen Ring *q* trug, Gewichte befestigt, so bewirkten dieselben eine Drehung der Scheibe *e* und mithin eine Torsion des Drahtes *z*. Damit indess, was bei den zu beschreibenden Versuchen wesentlich ist, die Gewichte ohne jeden Stoss an die Schnur *o* angehängt werden konnten, war zunächst in den Ring *q* ein Rahmen *r* eingehakt, in dem eine leicht bewegliche Rolle lief und an welchem unterhalb die Wagschaale *s* mit den Gewichten schwebte. Der Rahmen *r* hing vermittelst seiner Rolle in einer Schnur *A*, die einerseits an den festen Haken *t* angeknüpft, andererseits um eine durch den Knopf *u* drehbare Axe geschlungen war. Wurde nach dem Auflegen der Gewichte auf die Wagschaale durch Drehen des Knopfes *u* die Schnur *A* äusserst langsam von der beweglichen Axe abgewickelt, so wirkte ganz allmählig die Last des Rahmens mit seiner Rolle und der daran hängenden belasteten Wagschaale auf den Faden *o* und der Draht *z* wurde gedreht, bis sein Widerstand gegen die drehende Kraft die Last am weiteren Hinuntersinken hinderte. Dann wurde bei weiterem Drehen des Knopfes *u* die Schnur *A* schlaff und die ganze Last hing an dem Faden *o*. Um die hierbei stets durch die Torsion des Fadens *o* eintretende Drehung des Rahmens *r* mit der Wagschaale *s* zu verhindern, war an den Rahmen ein dünner Draht *v* gelöthet. Neben demselben waren zwei verticale Drähte aufgespannt, gegen die der Draht *v* stiess,

wenn die Torsion des Fadens *o* ihn im Kreise herum zu drehen strebte. Wurde, nachdem der Draht *z* durch Senken der Gewichte am Rahmen *r* das der betreffenden Belastung entsprechende Maximum der Torsion erlangt hatte, durch entgegengesetztes Drehen des Knopfes *u* allmählig die Schnur *A* wieder angezogen und der Rahmen mit den Gewichten gehoben, bis der Faden *o* nicht mehr belastet war, so nahm auch der Draht *z* mit der Kreisscheibe *ee* seine neue Gleichgewichtslage an, deren Abweichung von der ersten Ruhelage des Drahtes vor der Belastung vermittelst der Spiegelablesung beobachtet wurde. Stets wurden vor dieser Ablesung die Ringe *q* und *y* aufgehoben, so dass die Enden *o* und *n* des um die Scheibe *e* gelegten Fadens durchaus nicht mehr belastet waren; auch wurde stets mit grosser Vorsicht vorher die Schraube *l* mit dem Achathütchen heruntergeschraubt, um dem Draht *z* mit der Scheibe *e* und den unterhalb hängenden Gewichten eine völlig freie Beweglichkeit zu geben. Die Belastung des Fadens *n* war stets so klein im Verhältniss zu den unten an den Stab *g* angehängten, den Draht *z* spannenden Gewichten *G*, und ausserdem die Entfernung des Aufhängepunktes dieser Gewichte von der im Achathütchen spielenden Stahlspitze *h* so viel (17 mal) grösser, als die Entfernung dieser Stahlspitze von der Ebene der Scheibe *e*, dass die durch den Zug der Gewichte am Faden *n* bewirkte seitliche Abweichung des Drahtes *z* aus der ursprünglichen senkrechten Lage völlig vernachlässigt werden konnte.

Indem man an Stelle des Endes *o* des um die Scheibe *e* geschlungenen Fadens das andere Ende *n* desselben über das Rad *p*, und dafür das erste Ende *o* über die kleinere Rolle legte, konnte man den Draht nach einander in entgegengesetzten Richtungen tordiren.

Drähte von verschiedenem Stoffe wurden mit Hülfe dieses Apparates durch aufsteigende Gewichte *G* tordirt,

welche stets so lange wirkten, bis der Draht eine constante Torsion angenommen hatte. Die dieser Belastung G entsprechende temporäre Torsion T des Drahtes wurde an der Kreistheilung abgelesen. Nach dem Heben der drehenden Gewichte wurde wiederum einige Zeit gewartet, bis die zurückbleibende permanente Torsion T_0 vermittelst der Spiegelablesung bestimmt wurde. Nach der Torsion des Drahtes wurde er allmählig durch entgegengesetzt drehende Gewichte (die in der folgenden Tabelle mit — bezeichnet sind) detordirt, wieder tordirt u. s. f. Dabei wurde sorgfältigst jede Erschütterung des Apparates vermieden.

Die folgenden Tabellen enthalten einige der auf diese Weise erhaltenen Zahlenwerthe: Es sind in denselben unter I, II, III die bei den aufeinander folgenden Torsionen und Detorsionen aufgefundenen Drehungswinkel in Graden und Decimaltheilen der Grade, die drehenden Gewichte in Grammen verzeichnet.

I. Ausgeglühter Eisendraht $1^{mm},25$ dick, 538^{mm} lang.

A.

G	I. T	I. T_0	II. T	II. T_0	III. T	III. T_0	IV. T	IV. T_0	V. T	V. T_0
20	20	0,18	21,5	1,71	21,5	1,93	22	2,13	—	—
40	38,8	0,27	43,2	4,37	43	4,10	42,5	3,93	—	—
60	58	0,61	65,5	7,46	65	7,09	64,5	6,57	—	—
80	78,2	2,06	86,5	10,58	88	10,25	87,2	9,86	—	—
100	101,5	5,77	110,2	13,63	111	14,05	110	13,17	—	—
120	134,5	17,97	133	17,03	113,5	16,13	132	16,10	131,5	16,21
— 20	— 2,8	14,96	— 3,0	14,45	—	—	— 4,4	13,95	—	—
— 40	— 25	11,20	— 25,2	11,16	—	—	— 25,5	11,15	—	—
— 60	— 48,2	7,12	— 47,8	7,31	—	—	— 47,5	7,87	—	—
— 80	— 71,2	2,66	— 70,5	3,27	—	—	— 70	4,39	—	—
— 92	— 95,5	— 0,41	—	—	—	—	—	—	—	—
— 97	—	—	— 90,5	— 0,13	— 89	1,24	— 90	1,40	— 89	1,28

G	VI.		VII.		VIII.		IX.	
	T	T_0	T	T_0	T	T_0	T	T_0
20	—	—	22,5	2,73	22	2,07	22,5	2,91
40	—	—	44	5,02	42,5	3,60	44	5,16
60	—	—	66	7,62	64,5	6,08	66,2	7,63
80	—	—	88,2	10,55	86,5	9,16	88,2	10,42
100	—	—	111	13,50	109,0	12,40	110,5	13,08
120	132,2	16,21	132,5	16,27	131,5	15,47	132	16,00
— 20	—	—	— 4	13,78	— 4,5	13,97	—	—
— 40	—	—	— 26	10,90	— 25,5	10,72	—	—
— 60	—	—	— 47,5	7,72	— 47,5	7,79	—	—
— 80	—	—	— 69,5	4,33	— 69,5	4,37	—	—
— 97	— 89,5	1,13	— 89,5	1,31	— 89	1,39	—	—

G	I. T	I. T_0	II. T	II. T_0	III. T	III. T_0	IV. T	IV. T_0	V. T	V. T_0	VI. T	VI. T_0
20	3,4	0,003	4,4	0,258	5	0,742	5,3	1,075	5,2	1,292	5,2	1,428
40	7,8	0,006	9	0,517	9,2	0,975	10	1,262	9,9	1,483	10	1,575
60	12,0	0,018	14	0,766	14	1,217	14,5	1,475	14,5	1,708	14,5	1,808
80	16,8	0,075	18,4	1,008	18,5	1,467	—	—	19	2,008	19	2,033
100	21,2	0,158	23	1,266	23,1	1,750	23,5	1,992	23,6	2,280	23,6	2,400
120	25,8	0,366	27,5	1,608	28	2,117	28,2	2,392	28,4	2,708	28,5	2,842
140	30,7	0,783	37,5	2,125	33	2,633	33	2,892	33,2	3,242	33,5	3,408
160	36	1,429	37,7	2,850	38	3,383	38,5	3,625	38,7	4,017	38,8	4,117
180	42	2,617	43,5	3,916	44	4,300	44	4,562	44	4,833	44,4	4,962
200	50	5,208	50	5,383	50	5,567	50,2	5,742	50,1	5,925	50,1	5,983
210	55	7,101	53,5	6,775	53,5	6,825	53,5	6,753	54	6,655	53,4	6,625
— 20	— 1°	6,027	— 1	5,882	— 1	5,792	— 1	6,008	— 1	5,970	— 1	5,945
— 40	— 4,9	4,767	— 4,5	4,802	— 4,5	4,900	— 4	5,117	— 4,2	4,900	— 4	5,145
— 60	—10	3,641	—10	3,917	—10	3,900	— 9,6	4,195	— 9,5	4,250	— 9,5	4,292
— 80	—15,7	2,841	—15,5	3,058	—15	3,233	—15	3,383	—15	3,578	—14,8	3,533
—100	—20,8	2,050	—20	2,325	—20	2,545	—20	2,667	—20	2,808	—20	2,867
—120	—26	1,283	—25,2	1,577	—25	1,975	—25	2,117	—25	2,202	—25	2,262
—140	—31,5	0,467	—30,5	1,085	—30	1,335	—30	1,492	—30	1,575	—30	1,655
—151	—34,2	0,028	—33,5	0,575	—33	0,950	—33	1,175	—33	1,250	—32,6	1,342

... Anstellung der Beobachtungsreihen VII und VIII beim Eisendraht und II und III beim Messingdraht waren 12 bis 14 Stunden verflossen.

Ein anderer Messingdraht wurde ferner 6 mal durch die Gewichte $G = 120$ Gramm und $G_1 = -90$ Grm. tordirt und detordirt. Seine permanenten Torsionen T_0 und T_1 betrugen hiebei

C.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$G = -120$ Gr.	$T_0 =$	1°,360	1°,125	1°,071	1°,060	1°,052	1°,042
$G_1 = -90$ „	$T_1 =$	0°,115	0°,251	0°,308	0°,378	0°,420	0°,420

Wurde der Draht jetzt durch aufsteigende Gewichte G tordirt, so ergaben sich die temporären und permanenten Torsionen T und T_0, wie folgt

D.

$G =$	40 Gr.	60 Gr.	80 Gr.	100 Gr.	120 Gr.	130 Gr.	140 Gr.	160 Gr.
$T =$	10°	15°	19°,5	22°,2	29°,2	31°,8	35°	45°
$T_0 =$	0°,519	0°,592	0°,702	0°,873	1°,042	1°,306	2°,191	6°,236

Von der Belastung 120 Grm. an steigen also die Torsionen unverhältnissmässig viel schneller auf, als bei den kleineren Belastungen.

Zur besseren Uebersicht der Hauptresultate sind die bei den Beobachtungsreihen I, II, VI beim Messingdraht und die zuletzt angeführte Beobachtungsreihe D in Curve IV in beifolgender Zeichnung, Figur 3, graphisch dargestellt. Die Abscissen entsprechen den drehenden Gewichten,

die Ordinaten den durch dieselben erzeugten Torsionen des Drahtes. Die Curven I, II, VI geben die permanenten Torsionen, die Curven 1 und 6 die auf den zehnten Theil reducirten temporären Torsionen.

Aus den vorliegenden und vielen anderen Versuchsreihen ergeben sich folgende Resultate.

I. Wird ein Draht zum ersten Male durch immer grössere Gewichte tordirt, so wachsen die Winkel der *temporären* Torsion, die der Draht zeigt, während die Gewichte auf ihn wirken, zuerst etwas schneller, als die tordirenden Gewichte.[1])

II. Nach Aufhebung der tordirenden Gewichte behalten die Drähte eine *permanente* Torsion bei, die schon bei den schwächsten Belastungen beginnt und in ungleich schnellerem Verhältniss wächst, als die drehenden Gewichte. Diese ersten Sätze sind schon in der schönen, mit ebenso vollkommenen Apparaten wie grosser Sorgfalt ausgeführten Arbeit des Hrn. Wertheim über die Torsion angegeben.

III. Wird ein tordirter Draht durch entgegengesetzt angebrachte Gewichte detordirt, so nimmt die permanente Torsion etwas langsamer ab, als die detordirenden Gewichte zunehmen. Zur Erreichung der völligen Detorsion ist dabei ein Gewicht erforderlich, welches bedeutend kleiner ist, als das, durch welches der Draht vorher tordirt wurde.

IV. Wird der Draht nach der ersten Torsion und Detorsion zu wiederholten Malen tordirt und detordirt, so steigen die permanenten Torsionen nicht mehr so sehr viel schneller als die drehenden Gewichte, wie bei der ersten Drillung, vielmehr werden sie denselben mehr und mehr proportional. Sie sind bei schwachen Torsionen grösser

---

[1]) Nach Hrn. Wertheim's Beobachtungen wachsen sie bei stärkeren Torsionen wieder etwas langsamer. Ann. Ch. Ph. T. 50, p. 221 sqq. 1857.

als im ersten Falle. Die durch das Maximum der Belastung erhaltene Torsion indess nimmt bei wiederholten Torsionen allmählig bis zu einer bestimmten Gränze ab. Dagegen genügt das bei der ersten Detorsion erforderliche Gewicht bei den folgenden Detorsionen nicht mehr ganz zur völligen Entdrillung des Drahtes; derselbe behält bei Anwendung desselben entdrehenden Gewichtes ein bis zu einer bestimmten Gränze wachsendes Residuum an permanenter Torsion bei.

V. Hat man einen Draht öfters hin und her tordirt, bis er bei wiederholter Anwendung derselben drehenden Kräfte stets dieselben Torsionswerthe ergiebt, und lässt ihn eine Zeit lang ruhen, so scheinen bei erneuter Torsion die Drillungen zuerst etwas kleiner auszufallen als vorher, und erst nach wiederholter Torsion zeigt der Draht sein früheres Verhalten. (Vergl. die Reihen VII und VIII beim Eisendrahte).

VI. Selbstverständlich ist es, dass, wenn durch ein bestimmtes Gewicht $-G$ ein tordirter Draht detordirt worden ist, weder dieses Gewicht noch ein kleineres, wiederholt in derselben Richtung wie $-G$ angebrachtes, den Draht nach der der ersten Torsion entgegengesetzten Seite hin tordiren kann. Wohl aber bewirkt das Gewicht $+G$, nach der Seite der tordirenden Kräfte angebracht, eine grössere oder kleinere Torsion des Drahtes.

Bei anderen Versuchen wurden Eisendrähte nach einander verschiedenen drehenden Kräften ausgesetzt, wie z. B. in folgenden zwei Fällen.

I.		II.	
Tordirendes Gewicht.	*Permanente Torsion.*	*Tordirendes Gewicht.*	*Permanente Torsion.*
120 Grm.	16°,0	120 Grm.	16°,0
— 20 Grm.	13°,8	— 97 Grm.	1°,4
+ 120 Grm.	16°,0	+ 40 Grm.	5°
—	—	— 97 Grm.	1°,4

entmagnetisirt worden ist, oder ob man ihn nur durch die Einwirkung nach einander folgender entgegengesetzt gerichteter Ströme scheinbar unmagnetisch gemacht hat.

VII. Bei einer anderen Reihe von Versuchen wurde ein durch Ausglühen entmagnetisirter Stab von einer bestimmten Intensität *i* magnetisirt; sodann durch einen Gegenstrom nur zum Theil entmagnetisirt. Wollte man dem auf diese Weise geschwächten Magnetstab seinen früheren Magnetismus wiedergeben, so war dazu vorher ein Strom von der gleichen Intensität *i* erforderlich.

In einem anderen Falle wurde ein durch Ausglühen völlig entmagnetisirter Stab auf einen Magnetismus *A* gebracht: durch einen Gegenstrom von der Intensität i_b, sodann auf den Magnetismus *B* reducirt. Durch einen dem ersten Strom gleichgerichteten, aber schwächeren Strom erhielt sodann der Stab die neue Magnetisirung *C*. Um ihn nun von der Magnetisirung *C* auf die Magnetisirung *B* zu bringen, war wieder ein Gegenstrom von der Intensität i_b erforderlich. Hierbei konnte selbstverständlich *B* positiv, Null oder negativ sein.

Folgende sind einige der Art erhaltene Zahlenresultate:

	I.	II.	III.	IV.
Ursprünglicher Magnetismus *A*	34	34	136	134
Intensität des Gegenstromes I_b	—25	—25	—104	—104
Magnetismus nach der Wirkung des Gegenstromes *B*	0	0	—2,5	— 6
Neue Magnetisirung im Sinn des ursprünglichen Magnetismus	9	18,5	66,5	24,5
Strom zum Zurückführen auf den Magnetismus *B*	—25	—25	—104	—104

Zu den Beobachtungsreihen I, II, III und IV dienten frisch ausgeglühte Stäbe. Alle diese Versuche zeigen, wie wesentlich es ist zu wissen, auf welchem Wege ein Stahlstab einen bestimmten remanenten Magnetismus erhalten hat,

er nur mit seinem obersten Ende herausragte. Durch abwechselndes Einleiten von Dampf in den Blechcylinder und Füllen desselben mit kaltem Wasser, konnte der in seiner Axe befindliche Stab abwechselnd erwärmt und erkältet werden.

Es war Sorge getragen, dass bei diesen Operationen der Stab möglichst geringe Erschütterungen erfuhr, die indess doch nicht ganz zu vermeiden waren. Ueberhaupt sind die Versuche schwierig anzustellen, da die Drähte, namentlich wenn sie dünn sind und bei höherer Temperatur tordirt werden, noch längere Zeit durch die äusseren Einflüsse und die elastische Nachwirkung ihre Gleichgewichtslage ändern, und diese Aenderung sich dann von der Wirkung des darauf folgenden Temperaturwechsels subtrahirt.

Die folgenden Tabellen enthalten einige der mit diesem Apparat erhaltenen Zahlenwerthe. Es sind in denselben unter T_0, T_{100}, T_0, T_{100} die permanenten Torsionen der Stäbe bei Aufeinanderfolge der auf sie einwirkenden niederen und höheren Temperaturen verzeichnet. Die Einheit der Zahlenwerthe bildet ein Theilstrich der durch den Spiegel des Apparates beobachteten Scale. 27,6 dieser Theilstriche entsprechen einer Drehung des Spiegels um 1°.

1) Flachstahl 2mm dick, 7,5mm breit, 560mm lang, tordirt bei 12° R.

T_0	T_{100}	T_0	T_{100}	T_0
62,5 (62)	60,2	60,7	—	—
115,2 (114,5)	112,5	113,1	—	—
197,7 (196,8)	194,5	195,1	—	—
288,9 (287)	283,5	284,5	—	—
388,2 (382,4)	379,7	380,8	378	380,4

Die in der ersten Reihe unter T_0 stehenden Zahlen geben an, welche permanente Torsion der Draht unmittelbar nach der Drillung besass, die in Klammern beigeschriebe-

nen, wie sich diese Torsion nach längerer Zeit der R
geändert hatte.

2) Flachstahl 2mm dick, 7,5mm breit, 560mm lang, t
dirt bei 100°.

T_{100}	T_0	T_{100}	T_0
20,2	19,5	19,2	19,8
102	101,5	100,8	101
247	247,5	246,1	246,2
544	544,5	542,1	543,8

3) Flachstahl von denselben Dimensionen, tor
bei 100°.

T_{100}	T_0	T_{100}	T_0
73,7	73	71,5	—
244,3	244,1	242,5	243,2
511,2	511,1	507,9	509,2

4) Stahldraht 2mm dick, 600mm lang, tordirt bei 100

T_{100}	T_0	T_{100}	T_0	T_{100}
79,5	81,8	75,5	—	—
153,5	155,9	149	152,3	148
521	526	518,5	—	—

In anderen Versuchen wurden die Drähte vor der Te
peraturänderung erst durch eine der ursprünglichen Di
lung entgegengesetzte Torsion zum Theil detordirt. In
folgenden Tabelle ist die ursprüngliche Torsion des Dra
tes unter T, die nach der Detorsion zurückgebliebene To
sion unter t, die beim nachherigen Erwärmen und Erkäl
beobachtete mit t_{100}, t_0 u. s. f. verzeichnet.

T	t	t_{100}	t_0
195	195	185	188,5
428,7	428,7	417,5	424,3
440	293,0	290,5 (292)	296,4
410,5	168,6	167,5 (168,6)	174,5
415,5	4,3	3,7 (7,5)	11,5

Beim Erhitzen der tordirten und dann theilweise deto

dirten Drähte auf 100° änderte sich allmählig die beim Erwärmen angenommene Torsion in die in den Klammern den Zahlen t_{100} beigefügte Torsion. Vermuthlich ist diese Aenderung einer elastischen Nachwirkung und besonders den kleinen Schwingungen zuzuschreiben, in die die Drähte beim längeren Zuleiten des Dampfes versetzt wurden.

Aus diesen freilich mit manchen Fehlerquellen behafteten Versuchen lassen sich wohl folgende Schlüsse ziehen:

IX. Ein bei gewöhnlicher Temperatur tordirter Stab verliert beim Erhitzen einen Theil seiner permanenten Torsion und erlangt beim Abkühlen einen Theil seines Verlustes wieder. Wiederholte Temperaturwechsel bewirken dasselbe, nur in geringerem Grade. Mit wachsender Drillung wächst auch die Aenderung der permanenten Torsion durch den Wechsel der Temperatur.

X. Ein bei höherer Temperatur tordirter Stab verliert (in vielen Fällen) beim Abkühlen von seiner Torsion. Bei einer darauf folgenden Erwärmung detordirt er sich weiter, und eine zweite Abkühlung giebt ihm einen Theil dieses Verlustes seiner Torsion wieder.

Dass sich diess Verhalten nur bei schwächeren Torsionen und bei dickeren Stäben zeigt, hat wohl seinen Grund darin, dass wiederum durch die elastische Nachwirkung und die äusseren Erschütterungen namentlich dünne Drähte nach ihrer Torsion bei 100° allmählig so weit detordirt werden, dass eine Abkühlung nicht mehr ihre normale Wirkung ausüben kann, sondern der Stab sich schon wie ein wiederholt erwärmter und erkälteter verhält. Diese langsam erfolgende Abnahme der Torsion der bei 100° tordirten und constant auf dieser Temperatur erhaltenen Drähte ist sehr bedeutend.

XI. Ein tordirter und dann theilweise detordirter Draht verliert beim Erwärmen einen Theil seiner Drillung. Dieser Verlust ist um so kleiner, je weiter der Draht detor-

stabes werden also die jedesmaligen Verluste an Magn tismus immer kleiner, so dass zuletzt der Magnetstab jedesmaliger Rückkehr zu einer bestimmten Tempera innerhalb der Gränzen der wiederholten Erwärmungen Erkältungen auch einen bestimmten Magnetismus wie annimmt. Dieser Magnetismus ist indess bei höherer Te peratur kleiner als bei niederer.

Dieses letzte Resultat würde mit dem von Hrn. Duf erhaltenen, wonach ein t erkälteter und erwärmter S innerhalb gewisser Grä gegen Temperaturveränder gen unempfindlich ist, nicht ganz übereinstimmen.

Es wurde soda e urch Ausglühen unmagneti chter Stab in Röhre von Zinkblech eingelegt, a ch en von Dampf auf 100° erh ch der Röhre durch die Magn s ie Röhre mit dem Stabe wu end no r durchströmte, vor dem St l au stellt, u der Magnetismus m_{100} des St beobachtet. Nachher liess n den Stab erkalten; bestim seinen Magnetismus m_0, erwärmte ihn von Neuem d Dampf und liess von Neuem erkalten.

Dabei ergaben sich für verschiedene Stäbe die einander folgend bei 100° und 0° beobachteten Magnetism

	m_{100}	m_0	m_{100}	m_0	m_{100}	m_0
I.	83	70.5	59.4	64.2	—	—
II.	88.6	84.6	67.8	81.3	65.6	79.6
III.	192	134	128.5	112	—	—

Wurde nach Magnetisirung der erwärmten Stäbe kalter Stab durch denselben Strom magnetisirt, so nahm stärkeren Magnetismus an, als jene.

Aus den letzteren Versuchen folgt

X. Ein bei höherer Temperatur magnetisirter Stab liert beim Erkalten einen Theil seines Magnetismus. Di

täbe wurde gerade 300 Milim. weit von der vorderen ante der sie haltenden Platten ein kleines Loch gebohrt. diesem Loche wurde ein Faden befestigt, welcher in rizontaler Richtung nach der einen oder anderen Seite r Stäbe, in einer gegen ihre Längsaxe senkrechten Richng über ein Rad geleitet wurde. Das über das Rad herbhängende Ende des Fadens wurde mit Gewichten belaet, durch deren Zug die Stäbe gebogen wurden. Das Rad, wie die Vorrichtung, um die Gewichte ohne Stoss an den den zu hängen und sie äusserst langsam herabzulassen d zu erheben, so dass die Biegungen der Stäbe nur äusrst langsam bewirkt wurden, sind genau dieselben, wie bei den oben angeführten Versuchen über die Torsion gewendet wurden.

Durch Belastung des Fadens mit immer grösseren Gehten wurden die Stäbe zuerst nach einer Seite gebo-, die dadurch erzeugte *temporäre* Biegung durch den n an den Stäben befestigten Zeiger beobachtet, und son nach Aufhebung der Gewichte die zurückbleibende *anente* Biegung der Stäbe bestimmt. Nach der Biegung Stäbe wurde der Faden auf ihre entgegengesetzte Seite ezogen, der Stab vermittelst des gleichen Rades und leichen Vorrichtung wie vorher allmählig zurückgebond wieder jedesmal die temporäre und permanente g gemessen. Der Stab wurde nun von Neuem geund entbogen, und dasselbe Verfahren öfter wieder-Vor den Ablesungen wurde stets so lange gewartet, elastische Nachwirkung aufgehört hatte. Bei diesen en ändert sich die Entfernung des an den den Stästigten Spiegels von der ihm gegenüberstehenden dess ist diese Aenderung so klein, dass sie, wefür die hier verfolgten Zwecke, vernachlässigt onnte. Die Stäbe wurden vor dem Einspannen in

G	I.		II.		III.		IV.		V.		VI.	
	T	T_0	T	T_0	T	T_0	T	T_0	T	T_0	T	T_0
20	3,4	0,003	4,4	0,258	5	0,742	5,3	1,075	5,2	1,292	5,2	1,428
40	7,8	0,006	9	0,517	9,2	0,975	10	1,262	9,9	1,483	10	1,575
60	12,0	0,018	14	0,766	14	1,217	14,5	1,475	14,5	1,708	14,5	1,808
80	16,8	0,075	18,4	1,008	18,5	1,467	—	—	19	2,008	19	2,033
100	21,2	0,158	23	1,266	23,1	1,750	23,5	1,992	23,6	2,280	23,6	2,400
120	25,8	0,366	27,5	1,608	28	2,117	28,2	2,392	28,4	2,708	28,5	2,842
140	30,7	0,783	37,5	2,125	33	2,633	33	2,892	33,2	3,242	33,5	3,408
160	36	1,429	37,7	2,850	38	3,383	38,5	3,625	38,7	4,017	38,8	4,117
180	42	2,617	43,5	3,916	44	4,300	44	4,562	44	4,833	44,4	4,962
200	50	5,208	50	5,383	50	5,567	50,2	5,742	50,1	5,925	50,1	5,983
210	55	7,101	53,5	6,775	53,5	6,825	53,5	6,753	54	6,655	53,4	6,625
— 20	— 1°	6,027	— 1	5,882	— 1	5,792	— 1	6,008	— 1	5,970	— 1	5,945
— 40	— 4,9	4,767	— 4,5	4,802	— 4,5	4,900	— 4	5,117	— 4,2	4,900	— 4	5,145
— 60	—10	3,641	—10	3,917	—10	3,900	— 9,6	4,195	— 9,5	4,250	— 9,5	4,292
— 80	—15,7	2,841	—15,5	3,058	—15	3,233	—15	3,383	—15	3,578	—14,8	3,533
—100	—20,8	2,050	—20	2,325	—20	2,545	—20	2,667	—20	2,808	—20	2,867
—120	—26	1,283	—25,2	1,577	—25	1,975	—25	2,117	—25	2,202	—25	2,262
—140	—31,5	0,467	—30,5	1,085	—30	1,335	—30	1,492	—30	1,575	—30	1,655
—151	—34,2	0,028	—33,5	0,575	—33	0,950	—33	1,175	—33	1,250	—32,6	1,342

Zwischen der Anstellung der Beobachtungsreihen VII und VIII beim Eisendraht und II und III beim Messingdraht waren 12 bis 14 Stunden verflossen.

Ein anderer Messingdraht wurde ferner 6 mal durch die Gewichte $G = 120$ Gramm und $G_1 = -90$ Grm. tordirt und detordirt. Seine permanenten Torsionen T_0 und T_1 betrugen hiebei

C.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$G = -120$ Gr.	$T_0 =$	$1^0{,}360$	$1^0{,}125$	$1^0{,}071$	$1^0{,}060$	$1^0{,}052$	$1^0{,}042$
$G_1 = -90$ „	$T_1 =$	$0^0{,}115$	$0^0{,}251$	$0^0{,}308$	$0^0{,}378$	$0^0{,}420$	$0^0{,}420$

Wurde der Draht jetzt durch aufsteigende Gewichte G tordirt, so ergaben sich die temporären und permanenten Torsionen T und T_0, wie folgt

D.

$G =$	40 Gr.	60 Gr.	80 Gr.	100 Gr.	120 Gr.	130 Gr.	140 Gr.	160 Gr.
$T =$	10^0	15^0	$19^0{,}5$	$22^0{,}2$	$29^0{,}2$	$31^0{,}8$	35^0	45^0
$T_0 =$	$0^0{,}519$	$0^0{,}592$	$0^0{,}702$	$0^0{,}873$	$1^0{,}042$	$1^0{,}306$	$2^0{,}191$	$6^0{,}236$

Von der Belastung 120 Grm. an steigen also die Torsionen unverhältnissmässig viel schneller auf, als bei den kleineren Belastungen.

Zur besseren Uebersicht der Hauptresultate sind die bei den Beobachtungsreihen I, II, VI beim Messingdraht und die zuletzt angeführte Beobachtungsreihe D in Curve IV in beifolgender Zeichnung, Figur 3, graphisch dargestellt. Die Abscissen entsprechen den drehenden Gewichten,

ersten Magnetisirung durch allmählig aufsteigende Ströme ungleich *schneller* als die magnetisirenden Kräfte. Erst bei stärkeren Strömen tritt eine Umkehr ein, indem dann die Magnetismen *langsamer* zunehmen, als jene, und sich einem Maximum nähern.

III. Wird dem magnetisirten Stabe durch entgegengesetzte Ströme der Magnetismus entzogen, so nimmt derselbe schneller ab, als die Intensitäten jener Ströme zunehmen. Zur vollständigen Entmagnetisirung ist ein schwächerer Strom erforderlich, als zur Magnetisirung.

IV. Bei wiederholten Magnetisirungen und Entmagnetisirungen durch Ströme von derselben Intensität wie vorher, werden die durch dieselbe magnetisirende Kraft erhaltenen *permanenten* Magnetismen etwas grösser, als vorher; sie wachsen anfangs immer noch schneller als die magnetisirenden Ströme, aber weniger schnell als zuerst. Dabei tritt der Wendepunkt, von dem an die Magnetismen langsamer zunehmen, schon bei einer schwächeren Intensität wie vorher ein. Endlich wird die durch den stärksten angewandten Strom erreichbare Magnetisirung allmählig ein wenig kleiner. Beim Entmagnetisiren fallen gleichfalls die Magnetismen etwas langsamer ab, als vorher. Der bei dem ersten Mal zum Entmagnetisiren genügende Gegenstrom lässt dabei dem Stabe ein bei Wiederholung der Operation immer grösser werdendes Residuum. Erst nach mehrfacher Hin- und Hermagnetisirung eines Stabes erlangt er einen constanten Zustand, wo er sich bei ferneren Magnetisirungen stets gleich verhält.

Indem bei wiederholter Anwendung der entgegengesetzten Ströme von gegebener Intensität J und $-J_1$ das Maximum der Magnetisirung allmählig auf eine bestimmte Grösse sinkt, das Minimum aber um ein Bestimmtes steig

sind die durch die angewandten Ströme erreichbaren Magnetisirungen in engere Gränzen eingeschlossen, als vorher.

Ueber die Gränzen dieser Magnetisirungen hinaus durch noch stärkere Ströme magnetisirt, verhält sich der Stab wieder ähnlich, wie bei seiner ersten Magnetisirung. Die Magnetismen steigen erst schneller an, wie die Intensitäten der Ströme und nähern sich erst bei noch stärkeren Strömen dem Maximum.

Alle diese Erscheinungen zeigen sich am deutlichsten am harten Stahl, weniger am weichen Stahl und Eisen.

V. Aus den vorliegenden Versuchen bestätigt sich ferner das schon bekannte Resultat, dass nach wiederholter Magnetisirung und bei stärkeren Strömen die *temporären* Magnetismen im harten Stahl weniger schnell zunehmen, als im weichen Stahl, und in diesem weniger als im Eisen, dass aber die *permanenten* Magnetismen das entgegengesetzte Verhalten zeigen.

Weitere Versuche beweisen noch ferner folgenden *a priori* zu machenden Schluss:

VI. Hat man durch Einwirkung eines Stromes einen durch Ausglühen unmagnetisch gemachten Stab magnetisirt, und ihn sodann durch einen Gegenstrom entmagnetisirt, so vermag weder dieser Gegenstrom, noch einmal angewandt, noch ein schwächerer Strom in gleichem Sinn wie derselbe, dem Stab Magnetismus in einer der ursprünglichen Magnetisirung entgegengesetzten Richtung zu ertheilen. Wohl aber magnetisiren Ströme von gleicher Intensität wie die Gegenströme, aber in der Richtung des ursprünglich magnetisirenden Stromes angewandt, den Stab schwächer oder stärker. Es ist demnach für die Untersuchung der Einwirkung galvanischer Ströme auf einen unmagnetischen Stahlstab durchaus nicht gleichgültig, ob der Stab durch Ausglühen völlig

in einer Entfernung von etwa einem halben Meter gegenüber stand, und die Axe des Stahlstabes senkrecht gegen den magnetischen Meridian gerichtet war. Die wie gewöhnlich durch Fernrohr und Scala gemessenen Ablenkungen des Spiegels bestimmten den Magnetismus der Stahlstäbe bei verschiedenen Graden der Drehung in dem beschriebenen Apparate.

Wurden die Stahlstäbe etwa 60 bis 70° aus ihrer Gleichgewichtslage gedreht, und dann die drehende Kraft aufgehoben, so kehrten sie nicht völlig in ihre frühere Lage zurück, sondern behielten eine dauernde Torsion von etwa 2°. Es ist bei den folgenden Tabellen diese letztere nicht besonders erwähnt. In denselben ist unter 0 die Ablenkung des Stahlspiegels verzeichnet, während der Stahlstab sich in seiner Gleichgewichtslage befindet; unter +10 u. s. f. die Ablenkungen bei der Drillung der Stäbe um 10° u. s. f. Die Columnen *a* enthalten die Quotienten, welche sich durch Division der bei zwei auf einander folgenden Drehungen erhaltenen Magnetismen ergeben.

Stahlstab No. 1.

Dreh.	*m*	*a*	*m*	*a*	*m*	*a*	*m*	*a*
+ 0	75,2	—	116,5	—	158	—	200,5	—
+ 10	61,2	0,813	96,5	0,828	135,2	0,856	174	0,868
+ 20	50	0,817	81,2	0,841	116,5	0,862	154	0,885
+ 30	41	0,820	68,5	0,844	101,2	0,869	137	0,889
+ 40	35,5	0,865	60,5	0,883	91	0,899	126	0,919
+ 50	32,5	0,915	55,0	0,909	85	0,934	118	0,936
+ 60	30	0,923	51	0,927	79,5	0,935	111	0,946
0	29	—	48,7	—	75	—	105	—
—10	28	0,965	46	0,945	70	0,933	98	0,933
—20	26	0,928	42,3	0,919	65	0,939	91	0,928
—30	23,2	0,892	39,2	0,926	60	0,923	85	0,934
—40	21,2	0,914	36,2	0,923	56	0,933	80	0,941
—50	20	0,943	34	0,939	53	0,940	76	0,950
—60	18,5		32		50,5		73	0,960
— 0	18,5		34		53		76	

Stahlstab No. 2 (hart).

Dreh.	*m*	*a*	*m*	*a*	*m*	*a*	*m*	*a*
0	42,2	—	56	—	95,2	—	156,8	—
+ 20	39	0,924	51,5	0,919	88,6	0,930	150	0,959
+ 40	36	0,922	48,5	0,941	84,8	0,957	143,2	0,954
+ 60	33,8	0,939	46	0,949	81,2	0,958	138,5	0,967
0	33,2		45,5		80,3		136,5	
—60	29		41,3		74		126,5	
0	29		42		75		128,5	

Wurde der zuletzt magnetisirte Stab wiederholt auf +60 und —60 gedreht, so waren seine Magnetismen hiebei

0	+60	0	—60	0	+60	0
128	123,6	123,8	120,2	122	120,5	121

Die ersten Quotienten *a* in diesen Tabellen sind nicht ganz genau, da die Stahlstäbe schon durch die Erschütterung beim Einschrauben in den Apparat ein wenig Magnetismus verlieren.

Bei anderen Versuchen erhielt ein Stahlstab durch Einschieben in die Magnetisirungsspirale den permanenten Magnetismus 496,4. Derselbe verminderte sich durch eine Anzahl von Hin- und Herdrillungen des Stabes um 30° nach rechts und links wie folgt:

Zahl der Drillungen	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120
Magnetismus	496,4	68,2	60,2	59	57,7	57,5	56,8	55,9	54,9	54,5

Es änderte sich also der Magnetismus des Stabes bei den weiteren Drillungen nur noch sehr wenig. Wurde jetzt der Stab je um 30° nach rechts und links gedreht, so ergab sich sein Magnetismus in diesen beiden Lagen (*r*, *l*) und der Gleichgewichtslage (0), die er ohne tordirende Kraft annahm:

Drillung	*r*	0	*l*	0	*r*	0	*l*	0	*r*	0
Magnetismus	59,4	57,1	53	54,4	59,4	57,2	53	54,5	59,4	57,1

Aehnliche Resultate ergaben andere Stäbe.

Aus diesen und anderen Versuchsreihen ergiebt sich:

I. Die Magnetismen der Stahlstäbe nehmen bei der Drehung ab, und zwar in einem mit wachsender Drehung abnehmenden Verhältniss. Die Abnahmen des Magnetismus sind bei gleicher Drehung den ursprünglichen Magnetismen der Stahlstäbe nahe proportional, indess bei den stärker magnetisirten Stäben etwas geringer, als dieses Gesetz verlangt. Wird ein gedrehter Stab wieder in seine Gleichgewichtslage zurückgeführt, so erleidet er noch einen ferneren kleinen Verlust an Magnetismus.

Eine wiederholte Drillung nach *derselben* Seite vermindert den Magnetismus des Stahlstabes noch ganz allmählig. Wird der Stab indess nach der entgegengesetzten Seite gedreht, so tritt von Neuem eine starke Verminderung des Magnetismus ein, die indess nicht in gleichem Verhältniss mit der wachsenden Drehung fortschreitet.

II. Wird ein magnetisirter Stahlstab so oft hin und her tordirt, dass sich sein permanenter Magnetismus nicht mehr verändert, wenn der Stab jedesmal in seine Gleichgewichtslage zurückgekehrt ist, so bewirkt jede Torsion nach der einen Seite eine Zunahme, jede Torsion nach der anderen Seite eine Abnahme des Magnetismus. Der Magnetismus des Stabes, wenn er nicht tordirt ist, steht in der Mitte der Magnetismen bei den beiderseitigen Torsionen; er ist indess grösser als das Mittel jener beiden Werthe, wenn der Stab von der Torsion, wo er das Maximum des Magnetismus zeigt, zur Ruhelage zurückkehrt, kleiner als das Mittel bei der Rückkehr von der entgegengesetzten Drillung. Statt der wiederholten Torsionen kann man auch Erschütterungen anwenden, um den Stab dem constanten Zustand zuzuführen. Dieselben müssen indess äusserst kräftig und lange anhaltend gewirkt haben, damit der Magnetismus des Stabes nicht noch dauernd bei jeder Torsion nach beiden Seiten hin sich vermindert.

Ebenso, wie es Hr. Wertheim bei einem Eisenstabe beobachtete, erreicht also auch ein magnetisirter Stahlstab bei wiederholten Torsionen ein magnetisches Gleichgewicht, bei welchen er in jeder Lage einen bestimmten, von seiner jedesmaligen Torsion abhängigen Magnetismus annimmt.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten von Stahlstäben, die zuerst eine starke Magnetisirung erhalten haben und dann durch einen entgegengesetzt magnetisirenden galvanischen Strom zum Theil entmagnetisirt worden sind. Die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet, in welcher unter *M* der ursprüngliche Magnetismus, unter *m* der Magnetismus der Stahlstäbe nach der theilweisen Entmagnetisirung, unter 10°, 20° u. s. f. die Magnetismen bei den entsprechenden Drillungen des Stabes angegeben sind.

I. Harter Stahlstab.

M	*m*	10°	20°	30°	40°	50°	60°
162	153	150	146,5	143,2	141	138,5	—
168	137,5	137,5	137	135,7	134,1	132,6	132,2
174	115	116	116,1	116	115,9	115,2	114,8
172	96,5	97,3	98,2	98,3	98,6	98,5	98,3
161	10,2	12,3	14,1	15,6	—	—	—

II. Ungehärteter Stahlstab.

M	*m*	10°	20°	30°	40°	50°	60°
205	174	154	137	126	118	111	109
209	91	92,5	98,7	84,3	80,2	78	76
185	71,1	73,6	72,5	69,5	66,3	64,6	63,5
190	51,5	57	59,5	58	57,5	57,0	56,5
180	37,5	41,8	45,6	46,8	47	46,8	46,5
185	29	34,5	39,5	42	42,6	43,5	43,5
180	5	14,5	20,8	23,2	25,6	28,2	29
180,5	1	1,8	14	18	21,6	22,3	—

III. Hiernach verliert ein Magnetstab, dem ein *geri*
Theil seines Magnetismus durch eine der ersten entge
gesetzte Magnetisirung entzogen worden, bei *geringer* I
hung viel weniger Magnetismus als ein gewöhnlich ma
tisirter Stahlstab. Ein Stahlstab, dem eine *grössere* M
von Magnetismus entzogen ist, zeigt bei der Drehung zu
einen *stärkeren* Magnetismus als ungedreht. Dieser Ma
tismus wächst bei weiterer Drehung bis zu einem Maxi
und nimmt dann wieder ab. Je grösser die Menge des
Magnetstab entzogenen Magnetismus ist, desto grösser n
die Drehung sein, bis das Maximum erreicht ist; ist
Stab z. B. völlig entmagnetisirt, so nimmt er bei der I
hung wieder Magnetismus an, und dieser wächst mit
nehmender Drehung, indess in einem abnehmenden V
hältniss.

Es wurde ferner der Magnetismus eines bei 0° m
netisirten Stahlstabes durch Drillen von 177 auf 59 v
mindert. Wurde der Stab auf 100° C. erwärmt, so änd
sich der Magnetismus auf 56,5. Wurde er aber auf 0°
gekühlt, so wuchs derselbe wieder auf 59. Dasselbe gesc
bei mehreren anderen eben so behandelten Stäben.

IV. Entzieht man also einem magnetisirten Stab du
Drillung mehr Magnetismus, als er durch wiederholte T
peraturänderung innerhalb gewisser Gränzen verliert,
behält der Stab, wenn er nach einer Erwärmung auf
frühere Temperatur zurückgekehrt ist, seinen ganzen M
netismus bei.

V. Fernere Versuche bestätigen die Thatsache, dass
Magnetismus eines Stahlstabes, welcher tordirt wird, w
rend er unter dem Einfluss des magnetisirenden Stro
steht, bei schwacher Torsion zuerst wächst, bei stärk
wieder abnimmt.

V. Einfluss der Magnetisirung auf die Torsion der Eisen- und Stahldrähte.

Es entsteht die Frage, ob nicht auch umgekehrt das Magnetisiren eines Eisen- oder Stahlstabes eine Drehung desselben veranlassen könne.

Um über diesen Punkt einigen Aufschluss zu erhalten, wurde eine Spirale von 130 Windungen von Kupferdraht von 13,5^{mm} Weite und 560^{mm} Länge senkrecht aufgestellt, und in ihrer Axe ein ausgeglühter Eisendraht von 0,8^{mm} Dicke und 580^{mm} Länge an einer Messingklemme aufgehängt. Dieser Draht wurde unten in eine zweite messingene Klemme eingeschraubt Letztere Klemme endete unterhalb in ein cylindrisches 10^{mm} dickes Stück, auf welches eine Messingröhre aufgeschoben und vermittelst eines hindurchgesteckten Drahtstiftes festgehalten werden konnte.

Die Messingröhre trug unterhalb ein cylindrisches Messinggefäss von 95^{mm} Höhe und 55^{mm} Durchmesser, welches mit Bleigewichten gefüllt wurde. Auf dem Deckel dieses Gefässes war ein der Röhre concentrischer getheilter Kreis befestigt, an dem ein seitlich angebrachter feststehender Zeiger die Drehung des Gefässes aus der Gleichgewichtslage angab. Ausserdem war auf die das Gefäss tragende Röhre eine Hülse, gleichfalls von Messing, aufgeschoben. Auf dieser Hülse war ein Spiegel befestigt, in welchem man vermittelst eines Fernrohrs eine, etwa 1 Meter weit vom Spiegel entfernte, in Millimeter getheilte Scala beobachten konnte. An dieser wurden die kleineren Drehungen des Messinggefässes abgelesen. Ein Grad der Drehung des letzteren entspricht ungefähr 33 Theilstrichen der Scala.

Durch die Drahtspirale, welche den aufgehängten Eisendraht umgab, wurde nun ein Strom einer galvanischen Säule von 1 bis 6 Daniell'schen oder Grove'schen Elementen geleitet und zugleich zur Messung der Intensität des Stro-

mes eine Tangentenbussole in den Schliessungskreis eingeschaltet. Es wurde zuerst das am Draht hängende Messinggefäss mit Bleigewichten beschwert, dass die ganze Last 1103 Grm. betrug. — War der Draht ungedrillt, so bewirkte der Strom der Säule nur eine 1 bis 2 Theilstriche betragende Verschiebung der Scala im Spiegel. Bei Drahtstücken, die aus demselben Drahtende geschnitten waren, war diese Drehung stets nach derselben Seite gerichtet, mochte der galvanische Strom den Draht in der einen oder andern Richtung umkreisen.

Nun wurde der Eisendraht gedrillt, und die permanente Drillung, als er nach völliger Beendigung seiner Torsionsschwingungen eine Ruhelage angenommen hatte, an dem Kreise abgelesen, welcher auf das am Draht hängende Messinggefäss aufgelegt war. Es wurde die Scala in dem eben daselbst befestigten Spiegel beobachtet und der Strom wiederum geschlossen; sogleich wich der Spiegel bedeutend aus der Ruhelage ab und nahm nach einiger Zeit eine zweite Ruhelage ein. Die Ablenkung des Spiegels zeigt, dass der Draht sich durch Einwirkung des ihn magnetisirenden Stromes zum Theil aufgedreht hat.

Die Richtung des Stromes ist hiebei gleichgültig.

Wird der Strom geöffnet, so dreht sich der Spiegel ein wenig (etwa um 1 bis $1\frac{1}{2}$ Theilstriche der Scala) wieder gegen seine frühere Lage hin, der Draht dreht sich also wieder zusammen. Ein neues Schliessen des Stromes dreht ihn wieder in die frühere Stellung auf, und beim Oeffnen dieses Stromes geht er in die Lage zurück, die er vor der Schliessung desselben hatte. Wenn man zur richtigen Zeit den Strom öffnet und schliesst, kann man auf diese Weise den Draht in lebhafte Torsionsschwingungen versetzen; und wenn man die Oeffnungen und Schliessungen in den entgegengesetzten Momenten vornimmt, den Draht aus denselben allmählig zur Ruhe bringen.

Verschiebung des Drahtes aus der Axe der Spirale an die verschiedenen Seiten derselben verändert die Erscheinung nicht.

Der stärkere oder schwächere Zug, den der Erdmagnetismus auf den magnetisirten Draht ausübt, kann auch keinen Einfluss haben, da bei jeder Richtung des Stromes, mag also am untern Ende des Drahtes ein Nordpol oder ein Südpol erzeugt werden, die Wirkung dieselbe ist.

Man könnte endlich glauben, dass durch die Anziehung der Spirale gegen die unter ihr liegenden Theile des Drahtes der Zug des ihn spannenden Gewichtes vermindert würde und dadurch die Aufdrehung des Drahtes erfolgte. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurde unten an das die Bleigewichte tragende Messinggefäss an einem Seidenfaden eine Waagschale angehängt und diese mit einem Gewichte von 50 Grm. belastet. Wurde der Draht gedrillt, während die Schale mit dem Gewicht (zusammen 65 Grm. wiegend) daran hing, und dann durch Abbrennen des Seidenfadens dieselbe plötzlich entfernt, so änderte sich die Stellung des am Draht hängenden Spiegels durchaus nicht; eben so wenig änderte sie sich, als der Draht gedreht wurde und erst nach der Drehung die an ihm hängenden Gewichte um 65 Grm. vermehrt wurden. Versuche bewiesen, dass die elektrodynamische Anziehung der Spirale dem Zuge der Schwerkraft auf den weniger als 5 Grm. wiegenden Draht allein schon das Gleichgewicht nicht halten konnte, so dass also auch dieser Grund die Entdrehung des Drahtes nicht veranlasst.

Die beschriebenen Erscheinungen zeigen sich auch an anderen Eisendrähten von 0,2—4,5^{mm} Durchmesser.

Messingdrähte von resp. 0,4 und 1,5^{mm} Durchmesser, mögen sie gedreht sein oder nicht, werden durch die Einwirkung des Stromes nicht geändert.

I. Es detordirt hiernach der Magnetismus die gedrehten Eisendrähte.

Völlig ungedrillte Eisendrähte scheinen nicht durch den Strom entdrillt zu werden, da die schwachen Wirkungen, die bei denselben beobachtet wurden, von der Stromesrichtung unabhängig sind, und wohl auf Rechnung einer kleinen, bei allen Drähten vorhandenen Torsion zu setzen sind.

Um über die Gesetzmässigkeit dieser Erscheinung Aufschluss zu erhalten, wurden Drähte verschieden weit gedrillt und verschiedene Ströme um sie herum geleitet. Die folgenden Tabellen enthalten einige der hiebei erhaltenen Resultate. In denselben giebt *D* den am Kreise abgelesenen Winkel an, um den der Draht gedrillt ist, *J* die Intensität des herum geleiteten Stromes, *E* die Anzahl der Theilstriche, um welche sich die Stellung der im Spiegel beobachteten Scala durch die jedesmalige Magnetisirung des Drahtes geändert hat.

1. Eisendraht 0,8mm dick.

$D=80$		$D=194$		$D=300$		$D=548$	
J	*E*	*J*	*E*	*J*	*E*	*J*	*E*
16,7	9	15,8	8,7	16,2	7,5	44,5	9,6
25,5	12	27,7	11,5	25,0	9,6	—	—
33,5	13,2	43,3	12,8	44,5	11,6	—	—
39,4	14,1	—	—	—	—	—	—

2. Eisendraht 1,2mm dick.

$D=23$		$D=43$		$D=125$		$D=218$	
J	*E*	*J*	*E*	*J*	*E*	*J*	*E*
4,4	4,9	5,8	5,2	5,8	4,7	5,8	4,6
15,1	10,8	16,3	11,1	16,3	10	15,3	9,4
34	12,8	34,4	13,3	34,4	12	34,8	12,1
57,7	13,5	57,2	14,3	53,2	13,1	53,2	12,6

II. Nach diesen und vielen anderen Versuchen nimmt die Entdrillung der Drähte mit dem Wachsen der Intensität der magnetisirenden Ströme im abnehmenden Verhältniss

zu und erreicht bald ein Maximum. Sie ist bei geringen Drillungen und bei gleichen Intensitäten der Ströme nahezu dieselbe bei verschieden dicken Drähten. Bei stärkeren Drillungen nimmt sie indess, namentlich bei dünneren Drähten, allmählig ab. Der Grund hiervon ist wahrscheinlich, dass bei stärkerer Drehung die Zähigkeit der Drähte sich allmählig vermindert. Deshalb ist auch bei Stahldrähten die Detorsion durch die Magnetisirung kleiner als bei Eisendrähten.

Viel dünnere Drähte als die angewandten sind für messende Versuche nicht gut geeignet, da sie sehr langsam aus ihren Torsionsschwingungen zur Ruhe kommen. Sehr viel dickere Drähte liessen sich in dem angewandten Apparat nicht leicht genügend stark drillen.

Es wurde ferner der $1{,}2^{mm}$ dicke Eisendraht mit verschiedenen Gewichten belastet, und zwar in der unten angegebenen Reihenfolge. Jedesmal wurde er sodann um einige Grade gedrillt, und die Entdrillung E durch Ströme von zwei verschiedenen Intensitäten J beobachtet. Dabei ergab sich:

Belastende Gew.	851 Gr.	549,3 Gr.	1102,9 Gr.	110,9 Gr.
$J = 8{,}7$	$E = 5{,}6$	5,8	5,7	5,4
$J_1 = 34{,}5$	$E_1 = 9{,}8$	10	10,2	10

III. Es ist also die Entdrehung von dem den Draht spannenden Gewichte unabhängig.

Dieses Resultat stimmt mit der Erfahrung, dass innerhalb der hier angewandten Belastungen die Zähigkeit der Eisendrähte fast ungeändert bleibt [1]), wie sich aus Versuchen des Verfassers ergiebt, die derselbe demnächst mitzutheilen gedenkt.

---

[1]) Bei Silberdrähten ist diess, wenigstens bei höheren Temperaturen, nicht mehr der Fall.

Die einfachste Annahme zur Erklärung der vorliegende Thatsachen wäre, dass der Eisendraht aus einzelnen pa rallelen Fasern besteht, die, wenn sie um einander gedrill sind, sich beim Magnetisiren durch ihre gegenseitige Ab stossung gerade richten und so eine Detorsion des Drahte veranlassen. Hiermit würde das Resultat übereinstimme dass die Richtung des magnetisirenden Stromes ohne Ein fluss ist. Die scheinbare Zusammendrehung, welche de Draht beim Oeffnen des Stromes erfährt, würde dadurc erklärlich sein, dass der Draht durch die plötzliche Mag netisirung über seine zweite Gleichgewichtslage hinausge dreht wird und diese erst beim Aufhören derselben wiede annimmt.

Indess liegen doch einige Thatsachen vor, die dies Erklärung nicht völlig genügend erscheinen lassen und di hier vorläufig in kurzen Worten angedeutet werden möge

Ein 0,8^{mm} dicker wohl ausgeglühter Eisendraht wurd gedrillt und durch einen starken Strom entdrillt; der Spie gel, der zuerst im Fernrohr den Theilstrich 0 der Scal zeigte, war dadurch auf 14,2 gegangen. Beim Oeffnen de Stromes ging der Spiegel auf 13,8; *derselbe* Strom bracht ihn wieder auf 14,2; wurde aber der *entgegengesetzte* Stro angewandt, so ging er auf 11,7 und nun durch den erste Strom zurück auf 14,2. Noch eigenthümlicher wird da Verhalten, wenn man nach einander schwache entgegenge setzte Ströme auf einen gedrillten Eisendraht wirken lässt wie diess die folgende Tabelle ergiebt.

1. *Draht I.* 0,8^{mm} dick, gedreht auf 303°.

Intensität	+7	0	+7	0	—7	0	+7	0	—7	0
Entdrehung	6,4	4,7	6,4	4,7	13,8	12,1	10,6	10,4	13,5	12,6

2. *Draht II.* 0,8^{mm} dick, gedreht auf 530°.

Intensität	—7,8	0	+7,8	0	—7,8	0	+7,8	—7,8
Entdrehung	5,5	5,2	14	13,7	10,3	9,8	13,5	10,3

IV. Lässt man also auf einen gedrillten Draht einen schwachen Strom wirken, der ihn theilweise aufdreht, so wird bei wiederholter Einwirkung *desselben* Stromes die Detorsion nicht vermehrt. Ein Strom von derselben Intensität, aber von *entgegengesetzter* Richtung detordirt den Draht weiter. Ist durch den zuletzt angewandten Strom der Draht so weit entdrillt, als diess durch Magnetisirung geschehen kann, so bewirkt jetzt ein diesem entgegengesetzter Strom wieder eine Zurückdrehung, ein darauf folgender gleich gerichteter eine Aufdrehung. Diese Resultate sind nicht recht mit der Ansicht vereinbar, dass die Magnetisirung die Fasern des Drahtes nur gerade richte; oder auch vermittelst der durch dieselbe erzeugten Erwärmung des Drahtes die beobachteten Erscheinungen hervorrufe; denn dann müssten die entgegengesetzten Ströme auch hier gleich wirken.

Mit dem am Anfang dieser Abhandlung beschriebenen Apparat für die Bestimmung der Torsion der Drähte wurde nun untersucht, welchen Einfluss die Magnetisirung auf Eisendrähte ausübt, die zuerst eine permanente Torsion erhalten haben, denen sodann durch eine entgegengesetzte Drehung ein Theil ihrer Torsion wieder genommen worden ist. Zu diesem Ende wurde ein ausgeglühter Eisendraht von $1^{mm},4$ Durchmesser und 517^{mm} Länge zwischen die Klemmen des Apparates geschraubt und in dieser Lage mit einer Glasröhre umgeben, auf welche eine Spirale von Kupferdraht gewickelt war. Durch diese Spirale konnte ein galvanischer Strom geleitet werden, dessen Intensität J an einer Tangentenbussole abgelesen wurde.

Das unten an den Apparat angehängte, den Draht spannende Gewicht betrug 6 Kilogr. Der Draht wurde vor jedem Versuch durch eine Last von 70 Grammen tordirt. Nach Aufhebung dieser Last behielt er eine permanente Torsion von etwa 3°. Sodann wurde er durch eine entgegengesetzt angebrachte Last L theilweise detordirt. In der

folgenden Tabelle ist die hierbei stattfindende Abnahme der permanenten Torsion, welche vermittelst der Spiegelablesung bestimmt wurde, mit A bezeichnet und in Minuten angegeben. Bei Einwirkung der galvanischen Ströme von der Intensität J änderte sich die Torsion des Drahtes um die Minutenzahl m, welche mit dem Zeichen + oder — bezeichnet ist, je nachdem sich die Torsion vermehrte oder verminderte.

$L = 0$ Grm.		$L = 15$ Grm.		$L = 25$ Grm.		$L = 26$ Grm.		$L = 40$ Grm.		$L = 60$ Grm.	
$A = 0$ Min.		$A = 16{,}7$ Min.		$A = 26{,}8$ Min.		$A = 27{,}6$ Min.		$A = 45{,}2$ Min.		$A = 79{,}2$ Min.	
J	m	J	m	J	m	J	m	J	m	J	m
32	—14,7	137	—6,2	25	+0,9	18	+0,9	17,5	+2,9	17,5	+2,3
145	—16,3	—137	—8,6	29,5	+1,8	22	+1,5	25	+3,3	22	+3,5
—145	—14,8	+137	—8,5	40,5	+1,5	33	+1,8	42,5	+3,7	32,5	+4,8
+145	—16,3	—137	—8,6	55,4	+1,1	65	+1,5	62,5	+4,8	40,4	+5,7
				72,6	+0,9	148	+1,1	143	+4,2	60	+7,0
				90	+0,7	—148	+0,2	—143	+4,6	123	+7,7
				148	+0,4	+148	+0,2	+143	+5,3	—123	+9,0
				—148	—0,8	0	+0,2	—143	+5,1	+123	+8,6
				+148	—0,4			0	+5,3	—123	+9,0
				—148	—0,8						

Versuche mit anderen Eisendrähten gaben ganz ähnliche Resultate.

Zur vollständigen Deutung dieser Beobachtungen muss man den schon früher erhaltenen Satz

berücksichtigen, dass wenn ein tordirter Eisendraht durch die Magnetisirung in einem bestimmten Sinne noch nicht das Maximum der durch das Magnetisiren erreichbaren Aenderung seiner Torsion erfahren hat, eine der ersten entgegengesetzte Magnetisirung die Aenderung noch vergrössert; wenn aber das Maximum erreicht ist, die Aenderung wieder vermindert. Mit Rücksicht hierauf ergiebt sich, wenn auch die beobachteten Aenderungen oft nur klein sind, doch mit Sicherheit das folgende Resultat:

V. Magnetisirt man einen Eisendraht, der eine bestimmte permanente Torsion erhalten hat, so *vermindert* sich hierdurch seine Torsion. Hat man einem tordirten Eisendraht durch entgegengesetzte Drehung einen kleinen Theil seiner Torsion genommen, so bewirkt die Magnetisirung eine schwächere Verminderung der Torsion des Drahtes als vorher. Ist die durch die entgegengesetzte Drehung erzeugte Detorsion des Drahtes grösser gewesen, so bewirken schwache Magnetisirungen zuerst eine *Vermehrung* der Torsion bis zu einem Maximum. Stärkere Magnetisirungen vermindern dieselbe wieder. Je stärker die Detorsion war, desto grösser muss auch die Magnetisirung des Drahtes sein, um jenes Maximum zu erreichen. War die Detorsion sehr gross, so wächst die Torsion des Drahtes durch die Magnetisirung selbst bis zur Anwendung derjenigen magnetisirenden Kräfte, welche das Maximum der durch die Magnetisirung überhaupt erreichbaren Aenderung der Torsion des Drahtes bewirken.

Bei einer ferneren Versuchsreihe wurden die Eisendrähte durch Herumleiten galvanischer Ströme magnetisirt, *während* noch das den Draht tordirende Gewicht auf ihn wirkte. Die folgende Tabelle enthält einige der gefundenen Resultate. In derselben ist unter G das tordirende Gewicht, unter T die während der Einwirkung desselben

statthabende Torsion des Drahtes in Graden angeg
Unter J ist ferner die Intensität der magnetisirenden Str
unter m die Aenderung der Torsion des Drahtes wäh
der Magnetisirung, und unter m^0 dieselbe nach Aufhel
des magnetisirenden Stromes in Minuten aufgeführt.

$G = 40$ Grm.			$G = 80$ Grm.			$G = 110$ Gı	
$T = 39{,}5^0$			$T = 81^0$			$T = 160^0$	
J	m	m^0	J	m	m^0	J	m
18	+3,3	+3,3	18,5	+2,2	+2,2	23	—0,7
25	+3,8	+4,0	38,5	+2,6	+3	34,5	—0,7
36,5	+3,5	+4,0	79	+1,8	+3,3	44,5	—0,7
51	+2,9	+4,0	111	—0,3	+3,3	65	—1,1
67	+2,2	+4,0	—111	—0,4	+3,3	166	—3,7
+93	+0,7	+4,0	—	—	—	—166	—3,7
—93	—0,4	+4,0	—	—	—	—	—
+93	—0,2	+4,0	—	—	—	—	—

Vor der Anstellung der letzten Beobachtungsreihe
der Draht 24 Stunden lang der Belastung ausgesetzt ge
sen und vielfach erschüttert worden. Obgleich auch
die beobachteten Werthe klein sind, so gab doch die
mit gleichem Erfolg ausgeführte Wiederholung den Ve
chen die gehörige Sicherheit. Es folgt aus denselben:

VI. Wird der Eisendraht durch Gewichte tordirt
sodann magnetisirt, während die tordirende Kraft auf
wirkt, so tordirt er sich bei schwacher Magnetisirung s
ker und behält nach Aufhebung des magnetisirenden Stro
die neu erlangte Torsion bei. Bei stärkerer Magnetisi
detordirt sich indess der Draht und kehrt nach Aufheben
Magnetisirung in seine frühere Gleichgewichtslage zur
Bei öfterer Wiederholung dieses Versuches ist noch
eine langsame Zunahme der Torsion des Drahtes bem
bar. Ist indess der Draht vor der Magnetisirung ersc
tert worden, so bewirken jetzt die Magnetisirungen gl

eine Zurückdrehung des Drahtes, der nach Aufhebung derselben in seine vorige Lage zurückgeht.

Diese Versuche geben zugleich ein Maass für die Kraft, mit welcher der Draht durch die Magnetisirung detordirt wird, da durch dieselbe z. B. noch ein Gewicht von 110 Grm., welches an dem Rande der Kreisscheibe des Torsionsapparates wirkt, erhoben wird. Da die Dicke des Eisendrahtes $1{,}4^{mm}$, der Durchmesser der Kreisscheibe 140^{mm} betrug, so würde also die entdrehende Kraft der Magnetisirung noch einem an der Peripherie des Drahtes wirkenden Gewicht von 11000 Grm. das Gleichgewicht halten.

Den Einfluss der Biegung auf den Magnetismus der Stahlstäbe verspare ich auf eine spätere Untersuchung. Die Pole der Magnetstäbe werden hiebei stets gegen den magnetisirten Stahlspiegel des ihre Intensität messenden Apparates verschoben, wodurch sich den Beobachtungen manche Schwierigkeiten in den Weg stellen. Auf die Wirkung des Magnetisirens auf die Biegung der Stäbe gedenke ich gleichfalls erst später besonders einzugehen. Auch hiebei kann schon durch die electrodynamische Wirkung der die gebogenen Stäbe magnetisirenden vom galvanischen Strom durchflossenen Spiralen die Gestalt derselben geändert werden.

VI. Vergleichung der Resultate und Versuch einer Theorie.

Wenn schon die vorliegenden Resultate vielleicht an und für sich einiges Interesse für das weitere Studium der Torsion und Biegung einerseits und des Magnetismus andererseits darbieten, so scheint doch eine Vergleichung der Ergebnisse in beiden Feldern noch eine besondere Aufmerk-

samkeit zu verdienen. Da die Erscheinungen bei de gung denen bei der Torsion entsprechen, so mögen h noch einmal die Hauptresultate der Beobachtungen ül Verhalten tordirter und magnetisirter Drähte und Stäl ander gegenüber gestellt werden.

Torsion.	Magnetismus.
1. Die *temporären* Torsionen eines zum ersten Male durch aufsteigende Gewichte tordirten Drahtes wachsen schneller als jene Gewichte.	1. Die *temporären* I tismen eines zum erste durch aufsteigende g sche Ströme magnet Stabes wachsen schnel die Intensitäten jener S
2. Die *permanenten* Torsionen des Drahtes steigen noch viel schneller an.	2. Die *permanente* netismen des Stabes noch viel schneller ar
3. Zum Detordiren des Drahtes ist eine viel kleinere Kraft erforderlich, als zum Tordiren.	3. Zum Entmagn des Stabes ist ein viel s cherer Gegenstrom erf lich, als zum Magnetis
4. Bei wiederholten Drillungen des Drahtes nähern sich seine Torsionen mehr und mehr der Proportionalität mit den drehenden Gewichten. Die Torsionen sind dabei grösser, als bei der ersten Drillung.	4. Bei wiederholte netisirungen des Stab hern sich seine Magn mehr und mehr der P tionalität mit der Int der magnetisirenden S Die Magnetismen sind grösser, als bei der Magnetisirung.
5. Bei wiederholter Anwendung derselben tordirenden und detordirenden Gewichte G und $-G_1$ sinkt das bei der Drillung erreichte Maximum der Torsion und steigt	5. Bei wiederholt wendung derselben m sirenden und entma renden Ströme J un sinkt das bei der Mag rung erreichte Maxim

Torsion.

das bei der Detorsion erreichte Minimum derselben bis zu einer bestimmten Gränze.

6. Ueber die Gränzen der wiederholten Torsionen und Detorsionen hinaus tordirt, verhält sich der Draht wie ein zum ersten Male tordirter.

7. Ein tordirter Draht, der durch die Kraft —*G* detordirt ist, kann durch wiederholte Wirkung der Kraft —*G* nicht nach einer der ersten Torsion entgegengesetzten Richtung tordirt werden. Wohl aber tordirt ihn die Kraft +*G* im ersten Sinne.

8. Wird ein Draht, der die permanente Drillung *A* besitzt, durch die Kraft *b* auf die Torsion *B* und sodann weiter auf die Torsion *C* gebracht, welche zwischen *A* und *B* liegt, so bedarf man, um ihm wieder die Torsion *B* zu geben, wiederum der Kraft *b*. Hierbei kann *A*

Magnetismus.

Magnetismus und steigt das bei der Entmagnetisirung erreichte Minimum desselben bis zu einer bestimmten Gränze.

6. Ueber die Gränzen der wiederholten Magnetisirungen und Entmagnetisirungen hinaus magnetisirt, verhält sich der Stab wie ein zum ersten Male magnetisirter.

7. Ein magnetisirter Stab, der durch einen Strom von der Intensität —*J* entmagnetisirt ist, kann durch wiederholte Einwirkung des Stromes —*J* nicht in einem der ersten Magnetisirung entgegengesetzten Sinne magnetisirt werden. Wohl aber magnetisirt ihn der Strom +*J* im ersten Sinne.

8. Wird ein Stab, der den permanenten Magnetismus *A* hat, durch den Strom *b* auf den Magnetismus *B* und sodann weiter auf den Magnetismus *C* gebracht, welcher zwischen *A* und *B* liegt, so bedarf man, um ihm wieder den Magnetismus *B* zu geben, von Neuem des Stro-

Torsion.

auch 0 sein, und *B* grösser oder kleiner als *A*.

Magnetismus.

mes *b*. Hierbei kann 0 sein, und *B* grösse kleiner als *A*.

---

9. Erschütterungen während der Einwirkung eines tordirenden Gewichtes vermehren die Torsion eines Drahtes.

10. Die permanente Torsion des Drahtes nach Aufhebung des tordirenden Gewichts wird dagegen durch Erschütterungen vermindert.

11. Ein tordirter und dann detordirter Draht verliert je nach der Grösse der Detorsion durch Erschüttern von seiner Torsion, oder erhält von Neuem Torsion.

9. Erschütterungei rend der Einwirkung magnetisirenden Stron mehren den Magnetisı nes Stabes.

10. Der permanent netismus des Stabes na hebung des magnetis Stromes wird dagegeı Erschütterungen verm

11. Ein magnetisiı dann entmagnetisirte verliert je nach der der Entmagnetisirung Erschüttern noch mel netismus, oder erhä Neuem Magnetismus.

---

12. Die permanente Torsion der Eisendrähte nimmt durch ihre Magnetisirung ab, und zwar in einem mit wachsender Magnetisirung abnehmenden Verhältniss.

13. Wiederholte Magnetisirungen im gleichen Sinne vermindern die Torsion des

12. Der permanen netismus der Stahlstäb durch ihre Torsion a zwar in einem mit wa der Torsion abneh Verhältniss.

13. Wiederholte nen im gleichen Sinı mindern den Magnetis

Torsion.

Drahtes kaum noch. Eine Magnetisirung im entgegengesetzten Sinne wie die erste, bewirkt aber eine neue starke Verminderung der Torsion.

14. Ist ein Draht durch öfteres Hin- und Hermagnetisiren so weit detordirt, als diess durch die Magnetisirung überhaupt möglich ist, so nimmt er nun bei der Magnetisirung in einem Sinne ein Maximum, bei der Magnetisirung im entgegengesetzten Sinne ein Minimum der Torsion an.

15. Ein tordirter Draht, der zum Theil detordirt worden, verliert bei der Magnetisirung viel weniger an seiner Torsion, als ein gewöhnlich tordirter. Ein Draht, der weiter detordirt worden, zeigt bei schwacher Magnetisirung zuerst eine Zunahme seiner Torsion, die bei wachsender Magnetisirung bis zu einem Maximum steigt und dann wieder abnimmt. Je stärker der Draht detordirt wurde, desto stärker muss die Magnetisirung sein, um jenes Maximum zu erreichen.

Magnetismus.

Stahlstabes nur noch wenig. Eine Torsion im entgegengesetzten Sinne wie die erste, bewirkt aber eine neue starke Verminderung der Torsion.

14. Ist ein Stab durch öfteres Hin- und Hertordiren so weit entmagnetisirt, als diess durch die Torsion in bestimmten Gränzen überhaupt möglich ist, so nimmt er nun bei der Torsion in einem Sinne ein Maximum, bei der Torsion im entgegengesetzten Sinne ein Minimum der Magnetisirung an.

15. Ein magnetisirter Stab, der zum Theil entmagnetisirt worden, verliert bei der Torsion viel weniger Magnetismus, als ein gewöhnlich magnetisirter. Ein Stab, der weiter entmagnetisirt worden, zeigt bei schwacher Tordirung zuerst eine Zunahme seines Magnetismus, die bei wachsender Torsion bis zu einem Maximum steigt und dann wieder abnimmt. Je stärker der Stab entmagnetisirt wurde, desto stärker muss die Torsion sein, um jenes Maximum zu erreichen.

Torsion.

Ist der Draht sehr stark entdrillt, so wächst seine Torsion selbst bis zur Anwendung der stärksten Magnetisirungen.

16. Wird ein Draht magnetisirt, während er unter dem Einfluss des tordirenden Gewichtes steht, so nimmt seine Torsion bei schwacher Magnetisirung zu, bei stärkerer wieder ab.

Magnetismus.

Ist der Stab sehr sta
magnetisirt, so wäcl
Magnetisirung selbst
Anwendung sehr stark
sionen.

16. Wird ein St
tordirt, während er
dem Einfluss des ma
renden Stromes ste
nimmt sein Magnetisn
schwacher Torsion :
stärkerer wieder ab.

---

17. Ein bei gewöhnlicher Temperatur tordirter Draht verliert beim Erwärmen an Torsion und erlangt beim Abkühlen einen Theil seines Verlustes wieder. Die Aenderungen wachsen mit steigender Torsion. Nach wiederholten Temperaturänderungen gelangt der Draht in einen constanten Zustand, in dem jeder Temperatur eine bestimmte, mit Erhöhung derselben abnehmende Torsion des Drahtes entspricht.

17. Ein bei ge
cher Temperatur mag
ter Stab verliert be
wärmen an Magnetisn
erlangt beim Abkühle
Theil seines verloren
netismus wieder. Di
derungen sind der M
sirung proportional.
wiederholten Temper
derungen gelangt d
in einen constanten Z
in dem jeder Temper
bestimmter, mit E
derselben abnehmend
netismus des Stabe
spricht.

18. Ein bei gewöhnlicher Temperatur tordirter

18. Ein bei ge
cher Temperatur mag

Torsion.	Magnetismus.
und dann theilweise detordirter Draht verliert beim Erwärmen um so weniger von seiner Torsion, je weiter er detordirt worden ist. Bei der Abkühlung ist seine Torsion kleiner als vorher, wenn die Detorsion gering, grösser, wenn sie bedeutend war.	ter und dann theilweise entmagnetisirter Stab verliert beim Erwärmen um so weniger Magnetismus, je weiter er entmagnetisirt worden ist. Bei der Abkühlung ist sein Magnetismus kleiner als vorher, wenn die Entmagnetisirung gering, grösser, wenn sie bedeutend war.
19. Ein bei höherer Temperatur tordirter Draht verliert beim Erkalten an Torsion. Beim zweiten Erwärmen verliert er noch einmal und gewinnt erst beim zweiten Erkälten einen Theil seines Verlustes wieder. Wird der Draht vor dem ersten Abkühlen erschüttert, so gewinnt er dabei sogleich an Torsion.	19. Ein bei höherer Temperatur magnetisirter Stab verliert beim Erkalten an Magnetismus. Beim zweiten Erwärmen verliert er noch einmal und gewinnt erst beim zweiten Erkälten einen Theil seines Verlustes wieder. Wird der Stab vor dem ersten Abkühlen erschüttert, so gewinnt er dabei sogleich an Magnetismus.

Aus der vorstehenden Vergleichung ergiebt sich eine selbst bis in die Einzelheiten gehende Analogie zwischen den Phänomenen des Magnetismus und denen der Torsion.

Es würden die Resultate, welche diese Analogie begründen, nur schwer mit der älteren Annahme von magnetischen Fluidis vereinbar sein, welche erst bei der Magnetisirung des Eisens und Stahls in den einzelnen Molecülen derselben vertheilt werden.

Mit Unrecht würde man indess aus jener Analogie folgern, dass die Magnetisirung auf einer Torsion der magne-

tisirten Stäbe beruhe; eine solche ist durch das Experiment nicht nachzuweisen; auch ergeben sich ja ähnliche Beziehungen, wie bei der Torsion der Drähte, auch bei anderen Verschiebungen ihrer Molecüle, z. B. bei ihrer Biegung u. s. f.

Indess scheint doch aus den mitgetheilten Resultaten fast mit Sicherheit gefolgert werden zu dürfen, dass bei der Magnetisirung ähnliche *mechanische* Vorgänge statthaben, wie bei der Torsion. Es liegt nahe, mit Rücksicht hierauf zu versuchen, ob sich nicht auch ohne Annahme besonderer Bewegungen des Aethers [1]) im Anschluss an die schon üblichen Vorstellungen die mannigfachen Erscheinungen der Magnetisirung erklären lassen. Wir können wohl annehmen, dass die Molecüle eines unmagnetischen Stahlstabes polarisch magnetisch sind, und so kleine Molecularmagnete darstellen, die in allen möglichen Richtungen im Stabe durcheinander liegen und in diesen durch ihre gegenseitigen Molecular-Anziehungen festgehalten werden, so dass der Stab durch ihre vereinte Wirkung nach aussen keinen Magnetismus zeigt. Bei der Magnetisirung des Stabes durch Einlegen desselben in die Axe einer vom galvanischen Strom durchflossenen Spirale würden die magnetischen Molecüle um ihren festbleibenden Schwerpunkt so gedreht, dass ihre Nordpole sich alle nach der einen, ihre Südpole nach der anderen Seite hin wenden, ihre Axen also sich mehr oder weniger der Axe des Stabes parallel stellen, welcher auf diese Weise ein bestimmtes magnetisches Moment erhält. Es ist für diese Vorstellung zunächst gleichgültig, ob wir die unveränderliche Polarität der Molecularmagnete einer constanten Vertheilung von besonderen magnetischen Fluidis zuschreiben wollen, oder dieselbe auf Schwingungen zurückführen, welche die Molecüle oder

[1]) Wertheim, Ann. de Ch. et Ph. III, T. 50, p. 424, und Matteuci, Ann. de Ch. et Ph. III, T. 53, p. 415.

ihre Aetherhüllen in bestimmten Richtungen vollführen, oder sie lieber aus Molecularströmen ableiten, welche die Molecüle in einer auf ihre magnetische Axe senkrechten (äquatorialen) Richtung umfliessen.

W. Weber hat in seinen electrodynamischen Maassbestimmungen nachgewiesen, dass aus dieser Annahme sich sehr gut das Gesetz ableiten lässt, nach welchem der Magnetismus eines durch galvanische Ströme magnetisirten Eisenstabes sich allmählig dem von J. Müller zuerst nachgewiesenen Sättigungspunkt nähert.

Wir nehmen ferner an, dass die Molecüle der Stäbe bei ihrer Bewegung einen gewissen Widerstand erfahren, der sie verhindert, ganz dem Zuge der jedesmal auf sie einwirkenden Kräfte zu folgen und vollständig sich in die durch dieselben gebotene Gleichgewichtslage zu stellen. Dieser Widerstand wird also auftreten, wenn die Kräfte, wie die bei der Magnetisirung wirkenden Zugkräfte, die Molecüle um ihren Schwerpunkt drehen wollen; oder die zwischen denselben stattfindenden Molecularkräfte nach Aufhebung der magnetisirenden Kräfte dieselben wieder in ihre erste Gleichgewichtslage zurückführen. Er wird auch auftreten, wenn, wie beim Tordiren, mechanische Kräfte die Molecüle an einander verschieben, und sie nach Aufhebung dieser Kräfte wieder ihre frühere Stellung einzunehmen streben. Mit der Härte des Stoffes, des Eisens oder Stahls, würde auch dieser Widerstand der Molecüle gegen die Verschiebung und die Drehung um ihren Schwerpunkt wachsen. Annähernd würde derselbe etwa durch die bildliche Vorstellung dargestellt werden, dass man die Molecüle als in einer mehr oder weniger zähen Masse eingebettet betrachtete, welche, wie Wachs, Terpentin, ihre Bewegungen verhindern würde, und sie bei der Einwirkung geringer drehender Kräfte in ihrer jedesmaligen Lage festhielte.

Aus dieser, wie es scheint, ziemlich einfachen Annahme

lassen sich die mannigfachen magnetischen Erschein
unmittelbar ableiten.

Je geringer der Widerstand der magnetischen Mo
eines Stabes gegen ihre Drehung um ihren Schwer
ist, desto weiter werden sie während der Einwirkun
magnetisirenden Kraft mit ihren magnetischen Axen sic
Axe des Stabes zukehren, desto grösser also auch dei
poräre Magnetismus sein; desto weiter werden aber
die Molecüle nach Aufhebung der magnetisirenden
durch ihre molecülaren Richtkräfte in ihre erste Glei
wichtslage zurückgeführt werden, desto geringer wird
der *permanente* Magnetismus des Stabes sein. Hier
ergiebt sich unmittelbar das verschiedene Verhaltei
weichen und harten Stahls und Eisens bei der Mag
sirung.

Es würde indess nicht aus dieser Vorstellung fo
dass analog die Drähte, welche durch bestimmte Gew
eine stärkere temporäre Torsion erhielten als andere,
nach Aufhebung der tordirenden Kraft am weitesten in
erste Gleichgewichtslage zurückkehren und so die kl
permanente Torsion behalten sollten. Dem widers
schon die Erfahrung. Bei der Torsion werden indes
Molecüle nicht direct um ihren Schwerpunkt gedreht,
dern sie werden zunächst an einander verschoben, u
ändert sich ihr gegenseitiger Abstand, mit dessen Zun
die die Molecüle in ihre frühere Lage zurückführende
ziehungskräfte in verschiedenen Körpern verschieden sc
zu- und abnehmen können.

Da nun aber bei der Verschiebung der Theilche
Körper an einander bei der Torsion *ähnliche* Beweg
widerstände zu überwinden sind, wie bei der Drehung
selben um ihren Schwerpunkt, so muss, wenn die tord
den und magnetisirenden Kräfte stets in gleicher V

wirken, auch die Abhängigkeit der Torsion und des Magnetismus von diesen Kräften analogen Gesetzen folgen.

Daher beobachtet man in beiden Fällen ein im Verhältniss zu den wirkenden Kräften schnelleres Aufsteigen der permanenten und temporären Magnetismen und Torsionen. Bei stärkeren Kräften muss sich indess der Natur der Sache nach ein Unterschied ergeben. Während bei der Torsion die drehende Kraft stets in der Richtung der Tangente der Drillung des Drahtes wirkt, bildet die magnetisirende Kraft einer Spirale, in deren Axe der zu magnetisirende Stab liegt, immer mehr und mehr einen spitzen Winkel mit den magnetischen Axen der Molecüle, je mehr sie sich der Axe des Stabes parallel stellen. Daher nimmt in diesem Fall die eigentlich drehende Kraft mit der Zunahme der Drehung ab, und es muss sich der Magnetismus des Stabes einem Maximum nähern. Dazu kommt, dass das magnetische Moment des Stabes der Summe der Momente der einzelnen Molecüle, multiplicirt mit dem Cosinus der Neigung ihrer Axen gegen die Axe des Stabes entspricht, und daher der Magnetismus desselben noch schneller als der Drehungswinkel der Molecüle sich einem Maximum zuneigt, wie diess ja von W. Weber bewiesen worden ist.

Der gleiche Unterschied muss sich bei der Detorsion und Entmagnetisirung durch Kräfte ergeben, welche den tordirenden und magnetisirenden Kräften entgegengesetzt wirken. Während bei der Torsion die Torsionswinkel mit den detordirenden Kräften zuerst etwas schneller, dann etwas langsamer abnehmen, findet bei der Entmagnetisirung gerade das Umgekehrte statt. Da aber nach unseren Annahmen die Axen der Molecüle eines magnetisirten Stabes der Axe desselben mehr oder weniger parallel stehen, wirkt die in der Richtung dieser Axe thätige Kraft eines um den Stab geleiteten, ihn entmagnetisirenden galvanischen Stromes, welche die Molecüle in ihre erste Lage zurückdreht,

zuerst in einem verhältnissmässig grossen Winkel gegen d. Drehungsrichtung der Molecüle. Je weiter die Zurückdrehung derselben, d. h. die Entmagnetisirung des Stabes erfolgt ist, desto stärker wird die Wirkung der entmagnetisirenden Kraft auftreten, desto schneller also die weitere Entmagnetisirung zunehmen. Dazu kommt wieder, dass die Abnahme des Magnetismus nicht der Zunahme des Neigungswinkels der Axe der magnetischen Molecüle gegen die Axe des magnetisirten Stabes, sondern der Abnahme des Cosinus dieses Winkels entspricht. Dieses Verhältniss hindert natürlich nicht, dass, wie die zum Detordiren eines Drahtes erforderliche Kraft kleiner ist als die tordirende, so auch beim Entmagnetisiren eines Magnetstabes eine kleinere Kraft anzuwenden ist, als beim Magnetisiren, da ja in beiden Fällen die Theile der Körper dieselbe Bewegung nach einander in zwei entgegengesetzten Richtungen vollführen müssen.

Bei wiederholten Torsionen und Detorsionen innerhalb gewisser Gränzen werden die Theile des tordirten Drahtes immer leichter beweglich zwischen diesen Gränzen, daher nähern sich allmählig die Drehungswinkel der Proportionalität mit den drehenden Kräften. Dasselbe findet bei wiederholten Magnetisirungen und Entmagnetisirungen statt, bei welchen sich daher auch die anfängliche Proportionalität der Magnetismen mit den magnetisirenden Kräften und die nachher erfolgende Annäherung an das Maximum immer deutlicher herausstellen. Ebenso muss in beiden Gebieten in gleicher Weise, da hierbei gleiche Veränderungen der Beweglichkeit der Theile erzeugt werden, ein Absteigen des bei der Torsion und Magnetisirung erhaltenen Maximums ein Aufsteigen des bei der Detorsion und Entmagnetisirung erhaltenen Minimums beobachtet werden. Ebenso müsse auch die anderen beim Tordiren und Detordiren, Magneti

siren und Entmagnetisiren beobachteten Erscheinungen parallel gehen.

Erschütterungen setzen die Theilchen der Körper in Bewegung, die Reibung der Ruhe zwischen ihnen wird gewissermassen in eine Reibung der Bewegung verwandelt. Daher werden in allen Fällen die Theilchen mehr den gerade auf sie wirkenden Kräften folgen können, und es müssen Erschütterungen eine Zunahme der temporären, eine Abnahme der permanenten Torsionen und Magnetisirungen bewirken.

Temperaturveränderungen, denen die tordirten und magnetisirten Körper unterworfen werden, scheinen eine doppelte Wirkung auszuüben. Einmal werden dadurch die Theilchen der Körper in Bewegung versetzt und, wie bei den mechanischen Erschütterungen, folgen sie dann mehr dem Zuge der gerade wirksamen Kräfte. Deshalb bewirkt zuerst *jede* Temperaturveränderung eine *dauernde* Abnahme der permanenten Magnetismen und Torsionen. Ist schon durch mechanische Erschütterungen die dauernde Abnahme erfolgt, so fällt diese Wirkung der Temperaturveränderungen fort. Deshalb verliert ein bei 100° tordirter oder bei derselben Temperatur magnetisirter Stab, wenn er erschüttert worden, beim Abkühlen nicht mehr an Torsion oder Magnetismus. Deshalb verliert auch ein magnetisirter Stab, der durch öfteres Hin- und Hertordiren einen dauernden Verlust an Magnetismus erlitten hat, durch wiederholte Temperaturveränderungen nicht mehr von seinem Magnetismus. Zu dieser dauernden Wirkung der Temperaturveränderungen tritt eine *vorübergehende.* Jede Erwärmung lockert vorübergehend die Theile der Körper und vermindert die Spannung, in welche dieselben durch die Wirkung der äusseren Kräfte versetzt worden sind. Deshalb kehren sie hierbei ein wenig in ihre erste Gleichgewichtslage zurück, in der sie vor jener Einwirkung durch die zwischen

ihnen wirksamen Kräfte erhalten wurden. Die Erwärmun vermindert daher vorübergehend die Torsion und den Mag netismus. Bei der Erkältung kehren die Molecüle in ihı frühere Stellung zurück; der Verlust an Torsion und Mag netismus ersetzt sich wieder.

Die Torsion eines *permanent* magnetischen Stabes h gleichfalls eine dauernde und eine vorübergehende Wi kung. Zuerst werden durch die Torsionen die Theile de Stabes, wie durch andere Erschütterungen, nur in weitere Wegen hin- und herbewegt. Die Axen der Molecularmag nete, welche der der Axe des Stabes parallelen Stellung b der Magnetisirung zugeneigt wurden, werden bei der Tor sion wieder mehr und mehr in ihre frühere Lage zurück kehren und dieselbe dann dauernd beibehalten. Daher ve liert der Stab *dauernd* an seinem permanenten Magneti mus. Die zweite *vorübergehende* Wirkung der Torsion rei sich der der Erwärmung und Erkältung an. Sie ist com plicirter als diese, aber doch, durch hypothetische Vor stellungen wenigstens, besser zu verfolgen. Werden dur das Magnetisiren eines, wir wollen im Folgenden stets an nehmen, senkrecht aufgestellten Stabes die Axen der Mole cularmagnete mehr oder weniger senkrecht gerichtet, s können ihre Drehungen in allen möglichen senkrechte Ebenen vor sich gehen, von denen die einen durch die Ax des Stabes selbst gelegt, die anderen derselben parallel sin Von der Axe aus betrachtet werden in diesen letztere Ebenen eben so viele Molecüle ihre Nordpole z. B., zu linken, wie zur rechten Seite wenden. Bei der Torsio werden daher eben so viele Molecüle mit ihren Axen zu senkrechten Richtung in die Höhe gedreht werden, w andere eben so weit zur horizontalen Richtung gesenk Die durch die Hebung der Axen der ersten Molecüle be wirkte Zunahme des magnetischen Momentes des Stabe wird durch die durch die Senkung der Axen der andere

Molecüle bewirkte Abnahme desselben compensirt. Anders verhalten sich die Molecularmagnete, welche in den durch die Axe des Stabes gehenden Ebenen liegen. Diese werden alle bei der Torsion des Stabes mit ihren Axen gegen die horizontale Lage hingeneigt werden. Hierdurch vermindert sich der Magnetismus des Stabes. (Um diese Vorstellung beizubehalten, braucht man den magnetischen Molecülen nicht gerade eine lineare Ausdehnung in der Richtung ihrer Axe beizulegen. Da bei der Torsion eines oberhalb befestigten Stabes die Punkte der unteren Schichten einen grösseren Weg beschreiben, als die der oberen, so wird jedes in irgend einer Schicht befindliche Molecül in Folge der Richtkräfte zwischen ihm und den Molecülen der benachbarten Schichten mit seiner nach unten gekehrten Seite mehr der Drehung des Stabes folgen, als mit der oberen, und sich auf diese Weise mit seiner Axe der horizontalen Stellung nähern.) Beim weichen Eisen scheinen die leicht beweglichen Molecüle, gerade wie ihre Axen während der Wirkung eines magnetisirenden Stromes sich leicht unter seinem Einfluss der Axe des Stabes zuneigen, so auch mit ihren Axen leicht der Drehung der Stabes zu folgen. Die bei der Torsion erfolgende Abnahme des Magnetismus ist daher hier bedeutend. Beim Stahl werden indess die Molecüle durch den ihrer Drehung entgegenstehenden Widerstand verhindert, der bei der Torsion zwischen ihnen stattfindenden Reibung weit nachzugeben; ihre Axen weichen weniger aus ihrer gegenseitigen Lage; die Abnahme des Magnetismus ist geringer.

Kehrt der Stab nach der Torsion in seine Ruhelage zurück, so kommen im Eisenstab auch wieder die Molecüle völlig in ihre frühere Stellung; der Magnetismus des Stabes wächst bis zur völligen Detorsion und nimmt bei einer Torsion nach der entgegengesetzten Seite wieder ab. So zeigen es die Beobachtungen von Hrn. Wertheim. An-

ders verhält sich der Stahl, in dem die einmal bei der Torsion um ihren Schwerpunkt gedrehten Molecüle fester ihre neue Stellung bewahren. Ihre Axen bleiben daher auch bei der Detorsion gegen die Axe des Stabes nach der Seite der ersten Drehung hingeneigt, der Magnetismus des Stabes ist gegen früher vermindert. Erst wenn der Stab nach der entgegengesetzten Seite tordirt wird, richten sich die Axen der Molecüle allmählig auf, und der Magnetismus des Stabes nimmt bei dieser Torsion bis zu einem Maximum zu. [1])

Wird ein Stab tordirt, *während* er unter dem Einfluss des magnetisirenden Stromes steht, so wirkt anfänglich die Torsion wieder wie eine Erschütterung: die Molecüle folgen mehr dem Zuge der magnetisirenden Kraft, ihre magnetischen Axen neigen sich mehr zum Parallelismus mit der Axe des Stabes, der *temporäre* Magnetismus desselben vermehrt sich.

Bei weiteren Torsionen verhalten sich in diesem Falle Eisen und Stahl verschieden. Im *weichen Eisen* folgen die magnetischen Axen der Molecüle leicht der Drillung des Stabes und neigen sich stark von derselben ab in windschiefe Lagen; indess wird eben so der Zug der magnetisirenden Kraft sie verhältnissmässig leicht wiederum gegen die Axe des Stabes hin erheben, und dadurch den durch die erste Bewegung bewirkten Verlust des Stabes an Magnetismus zum Theil compensiren. Da indess mit wachsender Torsion der Stab härter, seine Molecüle weniger beweglich werden, so kann die magnetisirende Kraft dabei doch nicht ganz die Senkung der

[1]) Einen Beleg, wie bei der Torsion des Stahles die Theile in einer gewissen Spannung verbleiben, die des Eisens weniger, liefern die Versuche über die Erwärmung von tordirten Stahl- und Eisendrähten. Während letztere sich dabei nur sehr wenig detordiren, ist die Detorsion der Stahldrähte sehr bedeutend.

xen der Molecüle aufheben; der *temporäre* Magnetismus
rmindert sich also durch die Torsion. Bei der Detorsion
s Stabes werden die Molecüle wieder ganz beweglich
d in ihre frühere Lage völlig zurückkehren. Der *tempo-
re* Magnetismus des Stabes wächst wieder bis zur völli-
n Detorsion.

Immerhin werden im tordirten *weichen* Eisenstab, selbst
enn die Torsionen so gross gewesen sind, dass sie ihm eine
rmanente Drillung ertheilt haben, die Molecüle noch im
erhältniss zu denen des harten Eisens und Stahls eine
osse Beweglichkeit besitzen, und daher auch nur wenig
st in einer gegen die Axe des Stabes windschiefen Lage
rharren. Wird daher *vor der Detorsion* der magnetisirende
rom aufgehoben und kehren die Molecüle dann fast voll-
ändig in ihre mechanische Gleichgewichtslage zurück, so
erden sie bei der Detorsion durch die dabei erfolgenden
schütterungen dieser Gleichgewichtslage sich noch mehr
hern, und sich dabei mit ihren magnetischen Axen nur
enig gegen die Axe des Stabes erheben, um bei etwas
deutender Entdrillung sogleich wieder zu sinken. Das
aximum des *permanenten* Magnetismus zeigt daher der Stab
i einer sehr kleinen Detorsion.

Wird ein *harter* Eisen- oder Stahlstab *während* der
inwirkung der magnetisirenden Kraft tordirt, so nehmen
e Molecüle mit ihren magnetischen Axen gegen die Axe
s Stabes windschiefe Lagen an, aus denen sie wegen ih-
r geringeren Beweglichkeit auch durch den Zug der mag-
tisirenden Kraft nur wenig entfernt werden. Zugleich
er werden, wie wir schon oben angenommen, auch bei
r Torsion die Axen der Molecüle nicht ganz der mecha-
schen Drehung des Stabes folgen, daher ihre Entfernung
n der ersten Stellung nicht bedeutend sein. Bei der Tor-
on des harten Stabes wird daher sein *temporärer* Magne-
smus abnehmen, wenn auch nicht sehr stark. Bei der

Detorsion wird der Stab seinen früheren temporären Magnetismus wieder annehmen, wenn die Torsion nicht bedeutend war, so dass nach Aufhebung derselben die Molecüle in ihre früheren Lagen zurückkehren konnten. Wird aber der Stab so stark tordirt, dass er eine permanente Torsion behält, so werden sich bei geringer Detorsion die windschief geneigten magnetischen Axen der Molecüle, unterstützt von der Kraft des magnetisirenden Stromes, zuerst gegen die Axe erheben und somit der Magnetismus des Stabes zunehmen. Bei weiterer Detorsion werden die Axen der Molecüle sich nach der anderen Seite senken und die magnetisirende Kraft bei ihrer geringen Beweglichkeit nicht mehr genügen, um sie eben so weit wieder zu erheben. Daher vermindert sich bei weiterer Detorsion der *temporäre* Magnetismus.

Wird der magnetisirende Strom *vor der Detorsion* aufgehoben, so weichen die magnetischen Axen der Molecüle nicht weit in ihre Stellung zurück. Sie werden bei der Detorsion wieder zuerst gegen die Axe des Stabes gehoben, dann nach der anderen Seite hin gesenkt, und zwar wird die Hebung eine stärkere Detorsion erfordern, als während der Einwirkung des Stromes, da die Kraft des letzteren zur Aufrichtung der Axen der Molecüle beitrug. Also auch hier wird der *permanente* Magnetismus des Stabes bei seiner Detorsion zuerst zu- und dann abnehmen. Wird der Strom *nach* der Detorsion erst unterbrochen, so sind, wie wir so eben erwähnt, jetzt die Axen des Stahls nach der entgegengesetzten Seite, wie vorher, geneigt; der Stab wird also erst bei einer neuen Zurückdrehung nach der ersten Seite hin sein Maximum an Magnetismus zeigen.

Die eben betrachteten complicirten Erscheinungen sind von ihrem Entdecker, Hrn. Wertheim, mit dem Namen der Rotation des Maximums des temporären und permanenten Magnetismus bezeichnet. Es ist aus dem Vorhergehenden

ersichtlich, weshalb diese Maxima für die verschiedenen Eisensorten verschieden liegen, so dass das Maximum des temporären Magnetismus beim harten Eisen weit von der mechanischen Gleichgewichtslage des magnetisirten Stabes, das Maximum des permanenten Magnetismus näher bei derselben auftreten muss, beim weichen Eisen aber das umgekehrte Verhältniss sich zeigt.

Erschütterungen, die einem während der Dauer des magnetisirenden Stromes tordirten Stabe ertheilt werden, können die vorliegenden Erscheinungen ändern, da unter ihrem Einfluss, namentlich bei Eisenstäben, die Molecüle leichter den von aussen wirkenden Kräften folgen. Es sind indess solche Erschütterungen, wie bei den Versuchen des Herrn Matteucci, nur mit Vorsicht anzuwenden, da sie leicht Unregelmässigkeiten veranlassen können. Schlägt man z. B. einen Stahlstab, während er in einer Magnetisirungsspirale in einer ganz festen Lage sich befindet, so nimmt freilich sein Magnetismus allmählig bis zu einem Maximum zu. Ist dieses aber erreicht, so bewirkt oft ein Schlag eine geringe Abnahme des Magnetismus, ein anderer wieder eine Zunahme desselben, je nachdem die Molecüle einmal durch die Erschütterungen in diese oder jene Lage gebracht werden und darin verharren.

Die von Herrn Matteucci beobachteten Inductionsströme, welche in einem mit seinen Enden mit den beiden Enden des Drahtes eines Galvanometers verbundenen Eisenstabe auftreten, wenn der Stab im Innern einer Magnetisirungsspirale tordirt wird, ergeben sich ohne Weiteres, wenn man mit Hrn. Matteucci den Stab als aus einzelnen magnetischen Fasern zusammengesetzt betrachtet, die sich bei der Torsion des Stabes um seine Axe hierhin oder dorthin winden. Da indess diese Erklärung nicht genügt, um den grössten Theil der im Vorhergehenden mitgetheilten Thatsachen zu begründen, würden wir wohl besser die

Entstehung jener Inductionsströme der abwechselnden Neigung der Axen der magnetischen Molecüle des Stabes nach der einen und der anderen Seite bei seiner Torsion zuschreiben.

Bei der Magnetisirung eines tordirten Stabes treten dieselben Erscheinungen wie bei der Torsien eines magnetisirten Stabes ein. Auch hier findet eine dauernde Abnahme der Torsion bei der Magnetisirung statt, weil durch dieselbe zunächst die Molecüle beweglich gemacht werden. Nachher ergiebt die Magnetisirung vorübergehende Aenderungen der Torsion, indem bei der Hin- und Hermagnetisirung die Molecularmagnete hin- und hergedreht werden und ihren Bewegungen die ganze Masse des tordirten Stabes folgt, gerade wie diess umgekehrt sich bei der Torsion der Magnetstäbe in Bezug auf die Bewegungen der magnetischen Molecüle ergeben hat.

An Drähten, welche [illegible] durch die tordirenden Gewichte in einer bestimmten [illegible] llung erhalten werden, zeigt sich [illegible] die [illegible] ungswirkung der [illegible] Reinigung derselben die bei der [illegible] Aufrichtung der Axen der [illegible] Stellung [illegible] gewundenen Drahtes [illegible] verschwinde[illegible] Magnetisirung die Molecüle [illegible] ihre vorige [illegible]

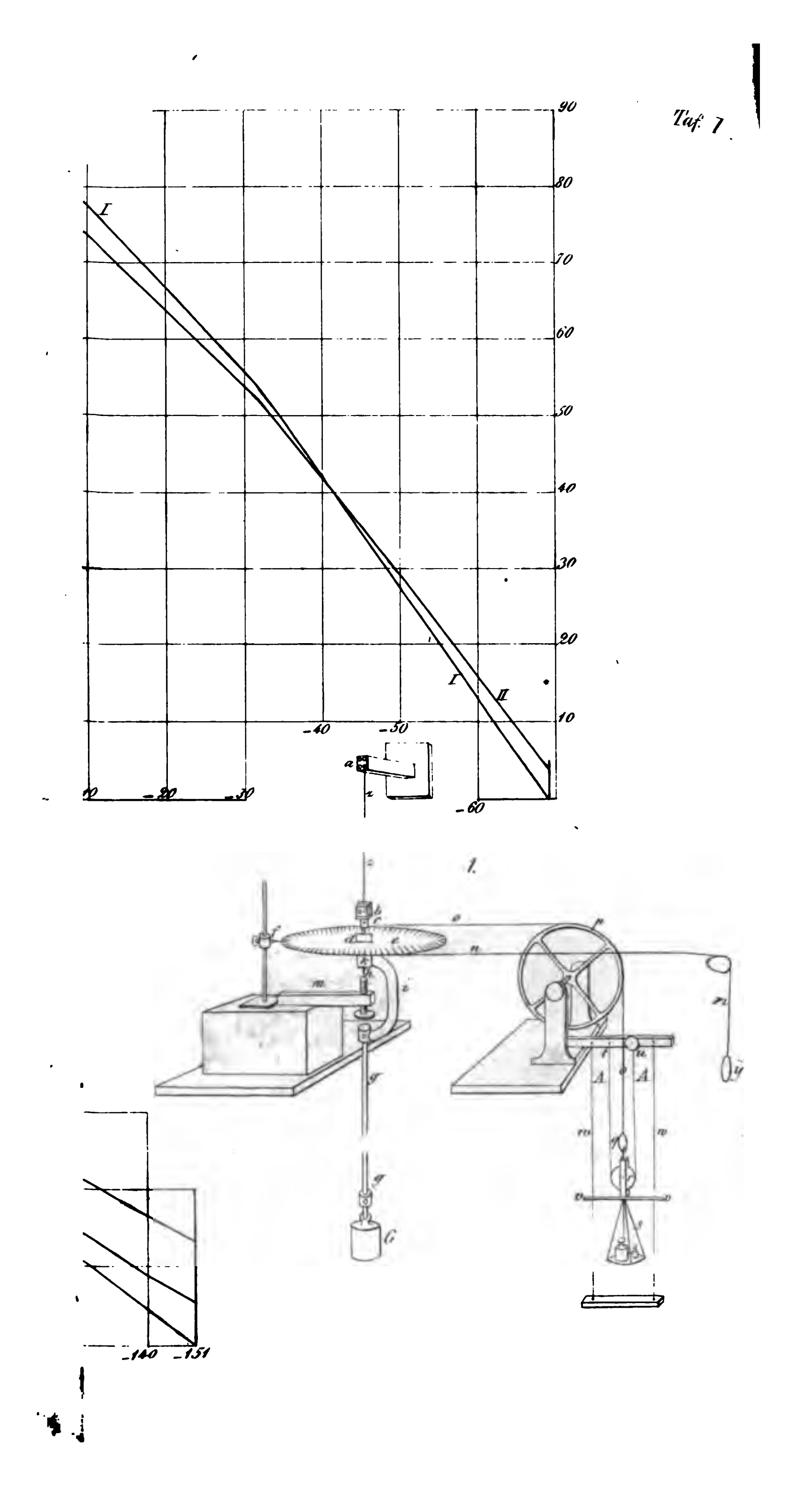
[illegible] Verhalten tordirter [illegible] Magnetisirung und mag- [illegible] Drähte [illegible] Magneti- [illegible]

eine stabilere Gleichgewichtslage begeben; diese nähert sich bei starken Detorsionen und Entmagnetisirungen den vor diesen Processen statthabenden Lagen der Molecüle. Werden indess die Molecüle durch stärkere Magnetisirungen oder Torsionen in weiteren Wegen gedreht oder an einander verschoben, so verlässt der Draht auch jene Gleichgewichtslagen und bequemt sich mehr und mehr den durch diese Wirkungen regelmässig verursachten Verschiebungen der Molecüle, weshalb dann eine Abnahme an Torsion oder Magnetismus eintritt.

Ich bin mir sehr wohl bewusst, dass weder durch die vorliegende experimentelle Untersuchung das Gebiet der hierher gehörigen Erscheinungen auch nur annähernd erschöpft ist, noch auch die an dieselben geknüpften theoretischen Betrachtungen die beobachteten Thatsachen alle zur Genüge erklären. Vielleicht möchten aber dieselben doch einigermassen dazu beitragen können, dass wir die mannigfachen Erscheinungen des Magnetismus allmählig vollständiger als bisher auf eine auf mechanische Principien begründete Theorie zurückzuführen streben. Dazu bedarf es freilich erst der genaueren Kenntniss der mathematischen Gesetze, nach welchen die durch mechanische Einflüsse, wie z. B. durch die Torsion bewirkten Veränderungen der Gestalt der Körper vor sich gehen.

Ich behalte mir vor, einige weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand demnächst vorzulegen.

Taf. 7.



ser bedeckt, in einer entsprechend grossen offenen Porzellanschaale bei einer Temperatur von 18° etwa zwanzig Stunden lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt hatte, entbanden zehn Kubiccentimeter der vom Phosphor abgegossenen und in einer graduirten Röhre mit Kalipermanganatlösung vermischten Flüssigkeit zwölf Kubiccentimeter gewöhnlichen Sauerstoffgases, was die Anwesenheit einer schon merklichen Menge von Wasserstoffsuperoxid anzeigt. Bei geeignetem Verfahren habe ich Flüssigkeiten erhalten, welche noch stärker als die eben erwähnte mit HO_2 beladen waren, und ich will bei dieser Gelegenheit noch nachträglich bemerken, dass nur eine an Wasserstoffsuperoxid verhältnissmässig reiche Flüssigkeit durch verdünnte Chromsäurelösung noch merklich gebläut wird.

Es mag allerdings auffallend erscheinen, dass neben der für leicht oxidirbar geltenden phosphorichten Säure Wasserstoffsuperoxid, welches doch so bereitwillig die Hälfte seines Sauerstoffes an eine Reihe oxidirbarer Materien abgibt, zu bestehen und sich zu bilden vermag, wie es auch sonderbar genug aussieht, dass sogar Phosphor mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne dasselbe sofort zu Wasser zu reduciren. Indessen kennen wir bereits mehrere Thatsachen ganz gleicher Art, wie z. B. das ozonisirte Terpentinöl und den gleich beschaffenen Aether, in welchen Substanzen activer Sauerstoff neben sonst so leicht oxidirbaren Materien zu bestehen vermag.

Vor Allem muss ich nun auf den bedeutsamen Umstand aufmerksam machen, dass in dem Wasser, welches den der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzten Phosphor bespült, so lange auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxid ($HO + \oplus$) sich auffinden lässt, als noch kein ozonisirter Sauerstoff ($\ominus$) zum Vorschein gekommen, dass aber bald nach merklich

eingetretener Ozonisation von O auch HO_2 in dem besagten Wasser nachweisbar ist.

Dieses gleichzeitige Auftreten von ⊖ und HO + ⊕ lässt sich in folgender Weise leicht ermitteln. Man bringe einige (in mehrere Stückchen zertheilte) Gramme Phosphors von reiner Oberfläche in ein kleines Becherglas, dessen Boden mit so viel Wasser bedeckt ist, dass letzteres einen Theil des Phosphors bespült. Ist die Temperatur 18—20°, so kommt unter diesen Umständen bald ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein, wie man sich hievon durch ein befeuchtetes Stück Jodkaliumstärkepapieres leicht überzeugen kann. Gibt man nun dem Wässer des Gefässes eine kreisende Bewegung, so, dass die Flüssigkeit die Phosphorstücke bald bedeckt, bald davon wieder abläuft, und hat man diese Operation auch nur wenige Minuten lang fortgesetzt, so enthält jetzt das vom Phosphor abgegossene Wasser schon so viel HO_2, dass dessen Anwesenheit mittelst verdünnten Jodkaliumkleisters und eines Tropfens Eisenvitriollösung nachgewiesen werden kann.

Ein solches gleichzeitige Auftreten des ozonisirten Sauerstoffes in der über dem Phosphor stehenden Luft mit dem Wasserstoffsuperoxid in dem den Phosphor bespülenden Wasser muss um so auffallender erscheinen, als nach meinen neueren Versuchen ⊖ und HO + ⊕ beim Zusammenschütteln in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umsetzen. Wie lange ich auch ozonisirten oder gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasser behandeln mochte, niemals ist es mir gelungen, dadurch selbst nur Spuren von Wasserstoffsuperoxid zu erhalten, welches negative Ergebniss wohl zu dem Schlusse berechtiget, dass das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretende Wasserstoffsuperoxid weder aus dem gleichzeitig zum Vorschein kommenden ozonisirten, noch aus gewöhnlichem Sauerstoff entstanden sei, was übrigens schon der einfache Umstand

interessanter, als man dieselben sich bisher gedacht, und sie haben mich aufs Neue überzeugt, dass in ihnen ein chemisches Fundamentalphänomen uns vorliegt, welches einmal richtig und vollständig verstanden, nicht fehlen kann, zu einer namhaften Erweiterung der theoretischen Chemie zu führen.

Natürlich sind wir dermalen noch nicht im Stande, die nahe liegenden Fragen zu beantworten: auf welchem Grunde die ⊕- und ⊖-Zustände des Sauerstoffes beruhen, und wie der Phosphor den neutralen Sauerstoff polarisire. Das Einzige, was wir im Interesse der Wissenschaft für jetzt zu thun vermögen, ist, nachzuweisen, dass die durch den Phosphor bewerkstelligte chemische Polarisation des indifferenten Sauerstoffes keine vereinzelte, sondern allgemeine Thatsache sei, und der Inhalt der nachstehenden Mittheilungen wird, wie ich glaube, diesem nächstliegenden Ziele schon etwas näher uns bringen.

II. Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass wie der Phosphor, so auch der Aether langsam verbrennen kann, und bald nachdem ich ermittelt hatte, dass bei der langsamen Verbrennung des erst genannten Körpers ozonisirter Sauerstoff auftrete, fand ich, dass auch bei derjenigen des Aethers eine in ihren oxidirenden Wirkungen das Ozon nachahmende Materie zum Vorschein komme. (Man sehe hierüber meine 1845 erschienene Denkschrift: „Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft“.)

Die Thatsache nun, dass bei der langsamen Verbren-

nung des Phosphors nicht nur ozonisirter Sauerstoff, sondern gleichzeitig mit ihm auch ⊕ in dem Wasserstoffsuperoxid auftrete, musste mich zu der Vermuthung führen, dass ein gleicher Vorgang auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfinde, d. h. HO_2 sich erzeuge, was in der That geschieht, wie diess die nachstehenden Angaben ausser Zweifel stellen werden.

Bevor ich jedoch in das Einzelne der Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen eintrete, will ich bemerken, dass gelöste Chromsäure in Verbindung mit Aether auf das Wasserstoffsuperoxid ein Reagens ist, noch empfindlicher als die genannte Säurelösung für sich allein. Zwar färbt sich letztere bekanntermaassen beim Vermischen mit merklichen Mengen von HO_2 tiefblau, welche Färbung jedoch bald wieder verschwindet in Folge der unter dem Einfluss von CrO_3 bewerkstelligten Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas (man sehe hierüber meine früheren Mittheilungen). Kleine Mengen von HO_2 bringen nur eine schwache und rasch vorübergehende Grünung oder Verdunkelung der verdünnten Chromsäurelösung hervor, während wenig Aether mit Spuren von HO_2 vermischt beim Schütteln mit einigen Tropfen der erwähnten Säurelösung schon merklich stark sich bläut und diese Färbung längere Zeit beibehält, wesshalb auch mittelst gelöster Chromsäure noch sehr geringe Quantitäten Wasserstoffsuperoxides dadurch sich nachweisen lassen, dass man die HO_2-haltige Materie mit Aether zusammenbringt und das Gemisch mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäure schüttelt, unter welchen Umständen der von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidende Aether mehr oder weniger stark gebläut erscheint, je nach der Menge des vorhandenen HO_2.

Ob nun angenommen werde, dass besagte Bläuung von gebildeter Ueberchromsäure herrühre, wie diess einige Che-

miker gethan, oder ob man diese Färbung einer in Aether gelösten lockeren Verbindung von CrO_3 und HO_2 zuschreibe, wie ich zu thun geneigt bin, ist für die vorliegende Frage völlig gleichgültig, weil es sich hier nur um die Nachweisung von ⊕ handelt.

Um Aether langsam zu verbrennen, giesse man etwa ein Gramm dieser Flüssigkeit mit einigen Grammen Wassers in eine lufthaltige litergrosse Flasche, führe dann das eine zur Spirale aufgewundene und nicht ganz bis zum Glühen erhitzte Ende eines etwas dicken Platindrahtes in das Gefäss ein, wodurch sofort die langsame Verbrennung des in der Flasche enthaltenen und mit atmosphärischem Sauerstoff vermengten Aetherdampfes bewerkstelliget wird. Schüttelt man nun mit dem Luftgehalte des Gefässes die Flüssigkeit einige Augenblicke zusammen, so hat sie schon die Eigenschaft erlangt, sich durch einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung merklich bläuen zu lassen, und fügt man sofort unter Schütteln der Flüssigkeit noch einige weitere Gramme Aethers zu, so zeigt dieser nach seiner Absonderung von der übrigen Flüssigkeit eine prachtvolle intensivlasurblaue Färbung, welche erst im Laufe mehrerer Stunden wieder verschwindet. Wiederholt man rasch hinter einander zehn bis zwölf Mal das Einführen der erhitzten Platinspirale in das wasserhaltige, mit Aetherdampf und atmosphärischem Sauerstoff gefüllte Gefäss, und eben so oft das Schütteln der Flüssigkeit mit dem jedesmaligen Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers unter jeweiligem Einblasen von Luft (weil bei jeder Verbrennung des Aetherdampfes der Sauerstoffgehalt des Gefässes grossen Theiles verbraucht wird), so färbt sich besagte Flüssigkeit beim Vermischen mit Chromsäurelösung noch tiefer blau, wie natürlich auch sofort der damit geschüttelte Aether das Gleiche thut.

Die Bläuung der Flüssigkeit allein schon beweist nach

meinem Ermessen zur vollen Genüge, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid gebildet werden; es bringt indessen unsere Flüssigkeit auch noch andere Wirkungen hervor, welche nur in der Annahme ihre Erklärung finden, dass unter den mannigfaltigen Erzeugnissen der in Rede stehenden Verbrennung HO_2 sich befinde. Hat man sich in der vorhin erwähnten Weise eine Flüssigkeit bereitet, welche durch Chromsäurelösung stark gebläut wird, und wendet man dieselbe unmittelbar [1]) nach ihrer Darstellung an, so zeigt sie noch folgende charakteristische Reactionen.

1. Sie entfärbt die durch SO_3 oder NO_5 etwas angesäuerte Kalipermanganatlösung augenblicklich unter Bildung eines Manganoxidulsalzes und lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welches jedoch mit einigem Dampfe des der Verbrennung entgangenen und in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Aethers vermengt und daher etwas explosiv ist.
2. Sie wird, wie schon erwähnt, im frischesten Zustande durch verdünnte Chromsäurelösung gebläut; es nimmt jedoch dieses Gemisch unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases bald eine durch Grün hindurchgehende gelbe Färbung an (von der zugesetzten CrO_3 herrührend), nicht aber bei Anwesenheit von SO_3 oder NO_5, unter welchen Umständen eine noch reichlichere Sauerstoffentwickelung statt—

[1]) Diess muss desshalb geschehen, weil der grössere Theil des Wasserstoffsuperoxidgehaltes dieser Flüssigkeit schnell wieder verschwindet, ohne dass dabei Sauerstoffgas sich entbände, unstreitig in Folge chemischer Vorgänge, welche andere in ihr enthaltene Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers verursachen, die ich aber bis jetzt noch nicht habe genauer ermitteln können.

findet und ein Chromoxidsalz gebildet wird, durch welches die Flüssigkeit dauernd grün sich färbt.

3. Sie reducirt die Lösungen der Manganate, Ferrate und Hypochlorite augenblicklich unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

4. Mit Bleisuperoxid zusammengebracht, entbindet sie Sauerstoffgas unter Reduction von PbO_2 zu PbO, welche bei Anwesenheit von NO_5 sehr rasch bewerkstelliget wird unter Bildung von Bleioxidnitrat.

5. Sie bläut für sich allein die Guajaktinctur nicht, wohl aber sofort und auf das Tiefste unter Mithülfe von Blutkörperchen- oder Eisenvitriollösung.

6. Sie bläut rasch ein Gemisch* verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung, was eine wässrige Lösung reinen Aethers nur sehr langsam thut.

Nach meinen unlängst über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides der Gesellschaft gemachten Mittheilungen habe ich kaum nöthig zu bemerken, dass alle die eben angeführten Reactionen des Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers auch diejenigen von HO_2 oder eines aus letzterem und der wässrigen Aetherlösung bereiteten Gemisches sind, wesshalb ich mich auch zu der Annahme berechtiget glaube, dass wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so ebenfalls bei derjenigen des Aethers in merklichen Mengen Wasserstoffsuperoxid gebildet werde und somit ⊕ zum Vorschein komme.

Es fragt sich nun, ob bei der letzterwähnten Verbrennung auch ozonisirter Sauerstoff oder ⊖ auftrete, sei es im freien oder gebundenen Zustande. In Bezug auf diese Frage will ich zunächst bemerken, dass Streifen ungeleimten Papieres, erst mit frischer Guajaktinctur getränkt und dann nahezu getrocknet, beim Einführen in das Gefäss, in welchem eben die langsame Verbrennung des Aetherdampfes mittelst der erhitzten Platinspirale bewerkstelligt wird,

sich bläuen, wie so beschaffene Streifen auch in ozonisirtem Sauerstoff die gleiche Färbung annehmen, während das Wasserstoffsuperoxid für sich allein diese Wirkung durchaus nicht hervorzubringen vermag.

Aus meinen früheren Versuchen ist ferner bekannt dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier sofort auf das Tiefste sich bläut beim Einführen in den Raum, wo durch erwärmtes Platin die langsame Verbrennung des Aethers eingeleitet wird, gerade so wie diess geschieht, wenn man den durch Phosphor oder auf electrolytischem Weg ozonisirten Sauerstoff auf das erwähnte Reagenspapier einwirken lässt wogegen das Wasserstoffsuperoxid keineswegs plötzlich sondern nur nach und nach diese Bläuung verursacht.

Diese beiden Reactionen deuten zwar schon bestimmt genug darauf hin, dass sie von ozonisirtem Sauerstoff herrühren, lassen aber noch unentschieden, ob dieses ⊖ frei oder an irgend eine Materie gebunden sei, weil ja bekanntlich auch die Ozonide, z. B. Bleisuperoxid u. s. w., die beiden erwähnten Reactionen eben so gut als der freie ozonisirte Sauerstoff hervorbringen können.

Bekanntlich ist die Nase ein äusserst empfindliches Reagens auf freies ⊖; denn es lässt sich nach meinen Beobachtungen das Ozon an seinem so ganz eigenthümlichen Geruch noch deutlich erkennen, wenn davon auch nur ein Halbmilliontel in einem geruchlosen Gas, wie z. B. gewöhnlichem Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. enthalten ist. Nun an dem Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes lässt sich auch nicht entfernt der Ozongeruch wahrnehmen, wohl aber tritt bei diesem Vorgang eine Materie auf, welche widrig stechend riecht, wie sie auch die Augen zum Thränenerguss reizt.

Schon vor geraumer Zeit machte ich der Gesellschaft die Mittheilung, dass das Elayl (ölbildende Gas) und ozonisirter Sauerstoff bei ihrem Zusammentreffen sofort sich

verbinden und im Augenblicke ihrer Vereinigung eine Substanz entstehe, welche gerade so riecht und die Augen beisst, wie diejenige, welche bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes gebildet wird. Diese und noch andere Thatsachen, deren weiter unten Erwähnung geschehen soll, wie auch die chemische Zusammensetzung des Aethers selbst, liessen mich vermuthen, dass der im Augenblicke der langsamen Verbrennung des Aethers auftretende ozonisirte Sauerstoff an Elayl gebunden sei. Um mir hierüber möglichste Gewissheit zu verschaffen, liess ich ölbildendes Gas in einen dreissig Liter grossen Ballon treten, dessen Luftgehalt vorher mittelst Phosphors so stark ozonisirt worden war, dass ein in das Gefäss gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich schwarzblau sich färbte. Selbstverständlich wurde vor Einführung des Elayles der Phosphor nebst der sauren Flüssigkeit aus dem Gefäss entfernt und dasselbe zum Behufe der Beseitigung jeder Spur von phosphorichter Säure mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgespült.

Das aus der Vereinigung des ozonisirten Sauerstoffes mit Elayl entspringende Erzeugniss, welches im Augenblicke seiner Bildung als ein bläulich-weisser Qualm im Ballon erscheint, stechend riecht, die Augen zu Thränen zwingt, Jodkaliumkleister rasch bläut, auch die mit frischer Guajaktinctur getränkten und halbtrockenen Papierstreifen noch merklich blau färbt, liess ich durch etwa fünfzig in den Ballon gegossene Gramme Wassers aufnehmen, was leicht und ziemlich rasch erfolgt.

Die so erhaltene Flüssigkeit, im frischesten Zustande angewendet, röthet schon deutlich das Lakmuspapier und besitzt überdiess das Vermögen, für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, wie auch der Guajaktinctur diese Färbung in mässigem Grade zu ertheilen. Diese Eigenschaft geht jedoch von selbsten

ser bedeckt, in einer entsprechend grossen offenen Porzellanschaale bei einer Temperatur von 18° etwa zwanzig Stunden lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt hatte, entbanden zehn Kubiccentimeter der vom Phosphor abgegossenen und in einer graduirten Röhre mit Kalipermanganatlösung vermischten Flüssigkeit zwölf Kubiccentimeter gewöhnlichen Sauerstoffgases, was die Anwesenheit einer schon merklichen Menge von Wasserstoffsuperoxid anzeigt. Bei geeignetem Verfahren habe ich Flüssigkeiten erhalten, welche noch stärker als die eben erwähnte mit HO_2 beladen waren, und ich will bei dieser Gelegenheit noch nachträglich bemerken, dass nur eine an Wasserstoffsuperoxid verhältnissmässig reiche Flüssigkeit durch verdünnte Chromsäurelösung noch merklich gebläut wird.

Es mag allerdings auffallend erscheinen, dass neben der für leicht oxidirbar geltenden phosphorichten Säure Wasserstoffsuperoxid, welches doch so bereitwillig die Hälfte seines Sauerstoffes an eine Reihe oxidirbarer Materien abgibt, zu bestehen und sich zu bilden vermag, wie es auch sonderbar genug aussieht, dass sogar Phosphor mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne dasselbe sofort zu Wasser zu reduciren. Indessen kennen wir bereits mehrere Thatsachen ganz gleicher Art, wie z. B. das ozonisirte Terpentinöl und den gleich beschaffenen Aether, in welchen Substanzen activer Sauerstoff neben sonst so leicht oxidirbaren Materien zu bestehen vermag.

Vor Allem muss ich nun auf den bedeutsamen Umstand aufmerksam machen, dass in dem Wasser, welches den der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzten Phosphor bespült, so lange auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxid ($HO + \oplus$) sich auffinden lässt, als noch kein ozonisirter Sauerstoff ($\ominus$) zum Vorschein gekommen, dass aber bald nach merklich

eingetretener Ozonisation von O auch HO_2 in dem besagten Wasser nachweisbar ist.

Dieses gleichzeitige Auftreten von ⊖ und HO + ⊕ lässt sich in folgender Weise leicht ermitteln. Man bringe einige (in mehrere Stückchen zertheilte) Gramme Phosphors von reiner Oberfläche in ein kleines Becherglas, dessen Boden mit so viel Wasser bedeckt ist, dass letzteres einen Theil des Phosphors bespült. Ist die Temperatur 18—20°, so kommt unter diesen Umständen bald ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein, wie man sich hievon durch ein befeuchtetes Stück Jodkaliumstärkepapieres leicht überzeugen kann. Gibt man nun dem Wasser des Gefässes eine kreisende Bewegung, so, dass die Flüssigkeit die Phosphorstücke bald bedeckt, bald davon wieder abläuft, und hat man diese Operation auch nur wenige Minuten lang fortgesetzt, so enthält jetzt das vom Phosphor abgegossene Wasser schon so viel HO_2, dass dessen Anwesenheit mittelst verdünnten Jodkaliumkleisters und eines Tropfens Eisenvitriollösung nachgewiesen werden kann.

Ein solches gleichzeitige Auftreten des ozonisirten Sauerstoffes in der über dem Phosphor stehenden Luft mit dem Wasserstoffsuperoxid in dem den Phosphor bespülenden Wasser muss um so auffallender erscheinen, als nach meinen neueren Versuchen ⊖ und HO + ⊕ beim Zusammenschütteln in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umsetzen. Wie lange ich auch ozonisirten oder gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasser behandeln mochte, niemals ist es mir gelungen, dadurch selbst nur Spuren von Wasserstoffsuperoxid zu erhalten, welches negative Ergebniss wohl zu dem Schlusse berechtiget, dass das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretende Wasserstoffsuperoxid weder aus dem gleichzeitig zum Vorschein kommenden ozonisirten, noch aus gewöhnlichem Sauerstoff entstanden sei, was übrigens schon der einfache Umstand

unwahrscheinlich machen muss, dass der thätige Sauerstoff von HO_2 im $\oplus$-Zustande sich befindet, während der ozonisirte Sauerstoff = $\ominus$ und der gewöhnliche = O ist.

Kann aber HO + $\oplus$ nicht aus HO und $\ominus$ oder O sich bilden und ist es Thatsache, dass nur dann Wasserstoffsuperoxid sich erzeugt, wenn ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, so fragt es sich, in welchem ursächlichen Zusammenhange dieses gleichzeitige Auftreten von positiv- und negativ-activem Sauerstoffe stehe. Mit Bezug auf $\ominus$ und $\oplus$, welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftreten: $\ominus$ im freien Zustande und $\oplus$ an Wasser gebunden, ist es gewiss, dass beide aus O entspringen welche Thatsache meines Bedünkens zu der Annahme führen muss, dass unter dem Berührungseinflusse des Phosphors der unthätige oder neutrale Sauerstoff chemisch entzweit, polarisirt, differencirt, in zwei gegensätzlich thätige Zustände versetzt werde, oder wie man sonst immer diesen merkwürdigen Vorgang bezeichnen mag.

Da das Wasser mit positiv-activem Sauerstoff verbindbar ist, so nimmt jene Flüssigkeit dieses $\oplus$ auch auf, um damit HO + $\oplus$ zu bilden, während der gleichzeitig auftretende negativ-active Sauerstoff seiner Gasförmigkeit halber theilweise in die über dem Phosphor stehende Luft als Ozon sich zerstreut, dem grössern Theile nach aber sofort verwendet wird zur Bildung von phosphorichter Säure, welche obigen Angaben nach, wie auch der Phosphor selbst mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne diesem sofort seinen thätigen Sauerstoff zu entziehen. Möglich, ja wahrscheinlich ist, dass Antheile der unter dem polarisirenden Einflusse des Phosphors hervorgerufenen $\oplus$ und $\ominus$ sofort wieder zu O sich ausgleichen.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, sind die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors statt findenden Vorgänge weniger einfach, desshalb aber auch

interessanter, als man dieselben sich bisher gedacht, und sie haben mich aufs Neue überzeugt, dass in ihnen ein chemisches Fundamentalphänomen uns vorliegt, welches einmal richtig und vollständig verstanden, nicht fehlen kann, zu einer namhaften Erweiterung der theoretischen Chemie zu führen.

Natürlich sind wir dermalen noch nicht im Stande, die nahe liegenden Fragen zu beantworten: auf welchem Grunde die ⊕- und ⊖-Zustände des Sauerstoffes beruhen, und wie der Phosphor den neutralen Sauerstoff polarisire. Das Einzige, was wir im Interesse der Wissenschaft für jetzt zu thun vermögen, ist, nachzuweisen, dass die durch den Phosphor bewerkstelligte chemische Polarisation des indifferenten Sauerstoffes keine vereinzelte, sondern allgemeine Thatsache sei, und der Inhalt der nachstehenden Mittheilungen wird, wie ich glaube, diesem nächstliegenden Ziele schon etwas näher uns bringen.

II. Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass wie der Phosphor, so auch der Aether langsam verbrennen kann, und bald nachdem ich ermittelt hatte, dass bei der langsamen Verbrennung des erst genannten Körpers ozonisirter Sauerstoff auftrete, fand ich, dass auch bei derjenigen des Aethers eine in ihren oxidirenden Wirkungen das Ozon nachahmende Materie zum Vorschein komme. (Man sehe hierüber meine 1845 erschienene Denkschrift: „Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft".)

Die Thatsache nun, dass bei der langsamen Verbren-

nung des Phosphors nicht nur ozonisirter Sauerstoff, son dern gleichzeitig mit ihm auch ⊕ in dem Wasserstoffsu peroxid auftrete, musste mich zu der Vermuthung führei dass ein gleicher Vorgang auch bei der langsamen Ver brennung des Aethers stattfinde, d. h. HO_2 sich erzeug(was in der That geschieht, wie diess die nachstehende Angaben ausser Zweifel stellen werden.

Bevor ich jedoch in das Einzelne der Ergebnisse mei ner über diesen Gegenstand angestellten Untersuchunge eintrete, will ich bemerken, dass gelöste Chromsäure i Verbindung mit Aether auf das Wasserstoffsuperoxid ei Reagens ist, noch empfindlicher als die genannte Säurelö sung für sich allein. Zwar färbt sich letztere bekannter maassen beim Vermischen mit merklichen Mengen von HO tiefblau, welche Färbung jedoch bald wieder verschwinde in Folge der unter dem Einfluss von CrO_3 bewerkstelligte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides in Wasser und ge wöhnliches Sauerstoffgas (man sehe hierüber meine frühe ren Mittheilungen). Kleine Mengen von HO_2 bringen nu eine schwache und rasch vorübergehende Grünung ode Verdunkelung der verdünnten Chromsäurelösung hervor während wenig Aether mit Spuren von HO_2 vermischt bein Schütteln mit einigen Tropfen der erwähnten Säurelösun schon merklich stark sich bläut und diese Färbung länger Zeit beibehält, wesshalb auch mittelst gelöster Chromsäur noch sehr geringe Quantitäten Wasserstoffsuperoxides da durch sich nachweisen lassen, dass man die HO_2-haltig Materie mit Aether zusammenbringt und das Gemisch mi einigen Tropfen verdünnter Chromsäure schüttelt, unte welchen Umständen der von der übrigen Flüssigkeit sicl abscheidende Aether mehr oder weniger stark gebläut er scheint, je nach der Menge des vorhandenen HO_2.

Ob nun angenommen werde, dass besagte Bläuung voi gebildeter Ueberchromsäure herrühre, wie diess einige Che-

miker gethan, oder ob man diese Färbung einer in Aether gelösten lockeren Verbindung von CrO_3 und HO_2 zuschreibe, wie ich zu thun geneigt bin, ist für die vorliegende Frage völlig gleichgültig, weil es sich hier nur um die Nachweisung von ⊕ handelt.

Um Aether langsam zu verbrennen, giesse man etwa ein Gramm dieser Flüssigkeit mit einigen Grammen Wassers in eine lufthaltige litergrosse Flasche, führe dann das eine zur Spirale aufgewundene und nicht ganz bis zum Glühen erhitzte Ende eines etwas dicken Platindrahtes in das Gefäss ein, wodurch sofort die langsame Verbrennung des in der Flasche enthaltenen und mit atmosphärischem Sauerstoff vermengten Aetherdampfes bewerkstelliget wird. Schüttelt man nun mit dem Luftgehalte des Gefässes die Flüssigkeit einige Augenblicke zusammen, so hat sie schon die Eigenschaft erlangt, sich durch einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung merklich bläuen zu lassen, und fügt man sofort unter Schütteln der Flüssigkeit noch einige weitere Gramme Aethers zu, so zeigt dieser nach seiner Absonderung von der übrigen Flüssigkeit eine prachtvolle intensiv-lasurblaue Färbung, welche erst im Laufe mehrerer Stunden wieder verschwindet. Wiederholt man rasch hinter einander zehn bis zwölf Mal das Einführen der erhitzten Platinspirale in das wasserhaltige, mit Aetherdampf und atmosphärischem Sauerstoff gefüllte Gefäss, und eben so oft das Schütteln der Flüssigkeit mit dem jedesmaligen Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers unter jeweiligem Einblasen von Luft (weil bei jeder Verbrennung des Aetherdampfes der Sauerstoffgehalt des Gefässes grossen Theiles verbraucht wird), so färbt sich besagte Flüssigkeit beim Vermischen mit Chromsäurelösung noch tiefer blau, wie natürlich auch sofort der damit geschüttelte Aether das Gleiche thut.

Die Bläuung der Flüssigkeit allein schon beweist nach

meinem Ermessen zur vollen Genüge, dass bei der langsa-
men Verbrennung des Aethers merkliche Mengen von Wa-
serstoffsuperoxid gebildet werden; es bringt indessen unse
Flüssigkeit auch noch andere Wirkungen hervor, welc
nur in der Annahme ihre Erklärung finden, dass unter d
mannigfaltigen Erzeugnissen der in Rede stehenden Ve
brennung HO_2 sich befinde. Hat man sich in der vorh
erwähnten Weise eine Flüssigkeit bereitet, welche dur
Chromsäurelösung stark gebläut wird, und wendet man di
selbe unmittelbar [1]) nach ihrer Darstellung an, so zeigt s
noch folgende charakteristische Reactionen.

1. Sie entfärbt die durch SO_3 oder NO_5 etwas ang
säuerte Kalipermanganatlösung augenblicklich unt
Bildung eines Manganoxidulsalzes und lebhafter En
bindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welches jedo
mit einigem Dampfe des der Verbrennung entgang
nen und in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Aethe
vermengt und daher etwas explosiv ist.
2. Sie wird, wie schon erwähnt, im frischesten Z
stande durch verdünnte Chromsäurelösung geblä
es nimmt jedoch dieses Gemisch unter Entwickelu
gewöhnlichen Sauerstoffgases bald eine durch Gr
hindurchgehende gelbe Färbung an (von der zug
setzten CrO_3 herrührend), nicht aber bei Anwese
heit von SO_3 oder NO_5, unter welchen Umständ
eine noch reichlichere Sauerstoffentwickelung stat

[1]) Diess muss desshalb geschehen, weil der grössere Theil d
Wasserstoffsuperoxidgehaltes dieser Flüssigkeit schnell wie
verschwindet, ohne dass dabei Sauerstoffgas sich entbände, u
streitig in Folge chemischer Vorgänge, welche andere in
enthaltene Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aeth
verursachen, die ich aber bis jetzt noch nicht habe genauer
mitteln können.

findet und ein Chromoxidsalz gebildet wird, durch welches die Flüssigkeit dauernd grün sich färbt.

3. Sie reducirt die Lösungen der Manganate, Ferrate und Hypochlorite augenblicklich unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

4. Mit Bleisuperoxid zusammengebracht, entbindet sie Sauerstoffgas unter Reduction von PbO_2 zu PbO, welche bei Anwesenheit von NO_5 sehr rasch bewerkstelliget wird unter Bildung von Bleioxidnitrat.

5. Sie bläut für sich allein die Guajaktinctur nicht, wohl aber sofort und auf das Tiefste unter Mithülfe von Blutkörperchen- oder Eisenvitriollösung.

6. Sie bläut rasch ein Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung, was eine wässrige Lösung reinen Aethers nur sehr langsam thut.

Nach meinen unlängst über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides der Gesellschaft gemachten Mittheilungen habe ich kaum nöthig zu bemerken, dass alle die eben angeführten Reactionen des Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers auch diejenigen von HO_2 oder eines aus letzterem und der wässrigen Aetherlösung bereiteten Gemisches sind, wesshalb ich mich auch zu der Annahme berechtiget glaube, dass wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so ebenfalls bei derjenigen des Aethers in merklichen Mengen Wasserstoffsuperoxid gebildet werde und somit ⊕ zum Vorschein komme.

Es fragt sich nun, ob bei der letzterwähnten Verbrennung auch ozonisirter Sauerstoff oder ⊖ auftrete, sei es im freien oder gebundenen Zustande. In Bezug auf diese Frage will ich zunächst bemerken, dass Streifen ungeleimten Papieres, erst mit frischer Guajaktinctur getränkt und dann nahezu getrocknet, beim Einführen in das Gefäss, in welchem eben die langsame Verbrennung des Aetherdampfes mittelst der erhitzten Platinspirale bewerkstelligt wird,

sich bläuen, wie so beschaffene Streifen auch in ozonisirtem Sauerstoff die gleiche Färbung annehmen, während das Wasserstoffsuperoxid für sich allein diese Wirkung durchaus nicht hervorzubringen vermag.

Aus meinen früheren Versuchen ist ferner bekannt, dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier sofort auf das Tiefste sich bläut beim Einführen in den Raum, wo durch erwärmtes Platin die langsame Verbrennung des Aethers eingeleitet wird, gerade so wie diess geschieht, wenn man den durch Phosphor oder auf electrolytischem Weg ozonisirten Sauerstoff auf das erwähnte Reagenspapier einwirken lässt, wogegen das Wasserstoffsuperoxid keineswegs plötzlich, sondern nur nach und nach diese Bläuung verursacht.

Diese beiden Reactionen deuten zwar schon bestimmt genug darauf hin, dass sie von ozonisirtem Sauerstoff herrühren, lassen aber noch unentschieden, ob dieses ⊖ frei oder an irgend eine Materie gebunden sei, weil ja bekanntlich auch die Ozonide, z. B. Bleisuperoxid u. s. w., die beiden erwähnten Reactionen eben so gut als der freie ozonisirte Sauerstoff hervorbringen können.

Bekanntlich ist die Nase ein äusserst empfindliches Reagens auf freies ⊖; denn es lässt sich nach meinen Beobachtungen das Ozon an seinem so ganz eigenthümlichen Geruch noch deutlich erkennen, wenn davon auch nur ein Halbmilliontel in einem geruchlosen Gas, wie z. B. gewöhnlichem Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. enthalten ist. Nun an dem Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes lässt sich auch nicht entfernt der Ozongeruch wahrnehmen, wohl aber tritt bei diesem Vorgang eine Materie auf, welche widrig stechend riecht, wie sie auch die Augen zum Thränenerguss reizt.

Schon vor geraumer Zeit machte ich der Gesellschaft die Mittheilung, dass das Elayl (ölbildende Gas) und ozonisirter Sauerstoff bei ihrem Zusammentreffen sofort sich

verbinden und im Augenblicke ihrer Vereinigung eine Substanz entstehe, welche gerade so riecht und die Augen beisst, wie diejenige, welche bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes gebildet wird. Diese und noch andere Thatsachen, deren weiter unten Erwähnung geschehen soll, wie auch die chemische Zusammensetzung des Aethers selbst, liessen mich vermuthen, dass der im Augenblicke der langsamen Verbrennung des Aethers auftretende ozonisirte Sauerstoff an Elayl gebunden sei. Um mir hierüber möglichste Gewissheit zu verschaffen, liess ich ölbildendes Gas in einen dreissig Liter grossen Ballon treten, dessen Luftgehalt vorher mittelst Phosphors so stark ozonisirt worden war, dass ein in das Gefäss gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich schwarzblau sich färbte. Selbstverständlich wurde vor Einführung des Elayles der Phosphor nebst der sauren Flüssigkeit aus dem Gefäss entfernt und dasselbe zum Behufe der Beseitigung jeder Spur von phosphorichter Säure mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgespült.

Das aus der Vereinigung des ozonisirten Sauerstoffes mit Elayl entspringende Erzeugniss, welches im Augenblicke seiner Bildung als ein bläulich-weisser Qualm im Ballon erscheint, stechend riecht, die Augen zu Thränen zwingt, Jodkaliumkleister rasch bläut, auch die mit frischer Guajaktinctur getränkten und halbtrockenen Papierstreifen noch merklich blau färbt, liess ich durch etwa fünfzig in den Ballon gegossene Gramme Wassers aufnehmen, was leicht und ziemlich rasch erfolgt.

Die so erhaltene Flüssigkeit, im frischesten Zustande angewendet, röthet schon deutlich das Lakmuspapier und besitzt überdiess das Vermögen, für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, wie auch der Guajaktinctur diese Färbung in mässigem Grade zu ertheilen. Diese Eigenschaft geht jedoch von selbsten

ziemlich bald verloren, wie daraus erhellt, dass nach Verfluss nur weniger Stunden die Flüssigkeit besagte Reactionen nicht mehr hervorbringt, während dagegen einstweilen ihr Gehalt an Säure sich merklich vermehrt hat. Die rasche Veränderung unserer Flüssigkeit hat frühern Mittheilungen gemäss ihren Grund darin, dass sich das in Wasser gelöste Ozonelayl ziemlich schnell in Ameisensäure verwandelt.

Weiter oben sind die für das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnenden Reactionen angeführt worden, welche das ganz frisch vom Wasser aufgenommene Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers verursacht, und jetzt will ich auch diejenigen Wirkungen des gleichen Erzeugnisses angeben, welche es gerade so hervorbringt, wie diess das frisch in Wasser gelöste Ozonelayl thut. Besagtes Erzeugniss hat nämlich unmittelbar nach seiner Bildung die Eigenschaft, das Lakmuspapier merklich stark zu röthen und für sich allein den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, verliert dieselbe jedoch ebenfalls schon im Laufe weniger Stunden unter merklicher Vermehrung seines Säuregehaltes, welchem letztern alle Eigenschaften der Ameisensäure zukommen. Allerdings vermag selbst das frischeste Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers für sich allein die Guajaktinctur nicht zu bläuen, aber auch die frische wässrige Lösung des ozonisirten Elayles, welche erwähntermassen eine solche Reaction verursacht, bringt dieselbe nicht hervor, falls ihr vorher einiges HO_2 zugefügt worden, so dass also die Wirkungslosigkeit des frischen Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers auf die Guajaktinctur nicht beweist, dass in demselben kein ozonisirtes Elayl vorhanden sei.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das frische Er-[illegible]iss der langsamen Verbrennung des Aethers die Ei-[illegible]haften des Wasserstoffsuperoxides und Elaylozonides

sich vereiniget, d. h. die charakteristischen Reactionen 's Einen und des Andern hervorbringt oder wie ein Geisch beider sich verhält; es wird daher wohl gestattet in, hieraus den Schluss zu ziehen, dass diese Verbindun-'n auch wirklich in der besagten Flüssigkeit vorhanden ien, dass folglich bei der langsamen Verbrennung des ethers die beiden thätigen Sauerstoffarten gleichzeitig aufeten und somit auch unter diesen Umständen der neutrale ıuerstoff chemisch polarisirt werde.

Die chemische Zusammensetzung des Aethers ist beınntlich so, dass man ihn eben so gut für ein Elaylhydrat s für Aethyloxid ansehen kann, und wird, wie ich diess ınehme, bei der langsamen Verbrennung desselben wirk-:h Wasserstoffsuperoxid und ein Elaylozonid gebildet, so 'nke ich mir, dass diess in folgender Weise geschehen ›nnte. Unter dem gedoppelten Einflusse des erwärmten 'atins und Aetherdampfes wird der anwesende neutrale ıuerstoff in merklicher Menge chemisch polarisirt, das in ›lge hievon auftretende ⊕ verbindet sich sofort mit dem O des Aethers zu Wasserstoffsuperoxid, während das eichzeitig zum Vorschein kommende ⊖ (wenigstens zum heil) mit dem Elayl desselben Aethers zusammentritt, um laylozonid zu bilden, welche beiden Verbindungen vom ›rhandenen Wasser leicht aufgenommen werden. Da nach ›igen Angaben das Elaylozonid ziemlich rasch in Amei-'nsäure sich verwandelt, so ist wohl diese in dem Er-'ugniss der langsamen Verbrennung des Aethers auftrende Säure erst aus jener Verbindung entstanden und nicht s ein unmittelbares Verbrennungsproduct anzusehen.

Mit Voranstehendem soll jedoch durchaus nicht die Beıuptung ausgesprochen sein, dass bei besagter Verbrenıng keine andern als die bezeichneten Vorgänge stattfinden ıd dabei einzig nur Wasserstoffsuperoxid und ozonisirtes layl als ursprüngliche Verbrennungserzeugnisse auftreten.

Die Chemiker haben sich schon vielfach mit den Materien beschäftiget, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommen und als solche ausser Ameisensäure auch Aldehyd nebst Essigsäure angegeben; mehr aber als nur wahrscheinlich für mich ist, dass dabei, sei es in ursprünglicher oder abgeleiteter Weise, noch andere Substanzen gebildet werden, welche bis jetzt den Chemikern entgangen sind und über deren Zusammensetzung wir daher dermalen noch nichts wissen. Es dürfte in der That kaum ein anderes chemisches Phänomen geben, welches so verwickelt wäre, wie dasjenige der besagten Verbrennung, wesshalb es auch sicherlich noch lange anstehen wird, bis die Chemiker diesen Knäuel gleichzeitig stattfindender und durch einander laufender Vorgänge entwirrt haben.

Die Hauptschwierigkeit, über die ursprünglichen Erzeugnisse dieser Verbrennung ins Klare zu kommen, liegt in dem Umstande, dass neben einander und gleichzeitig Materien entstehen, welche unmittelbar nach ihrer Erzeugung chemisch verändernd auf einander einwirken, so dass das Untersuchungsmaterial Einem unter der Hand sich verwandelt, d. h. in demselben Verbindungen entstehen, die ursprünglich nicht vorhanden waren, und andere verschwinden, welche im Augenblicke der Verbrennung gebildet wurden.

Wie lückenhaft nun aber auch dermalen noch unsere Einsicht in diese verwickelten Vorgänge sein mag, so viel, denke ich, wissen wir davon doch jetzt schon mit genügender Sicherheit, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers Wasserstoffsuperoxid sich bilde oder $\oplus$ auftrete und gleichzeitig eine andere Materie zum Vorschein komme, welche kaum daran zweifeln lässt, dass sie $\ominus$ enthalte. Darf diess aber als Thatsache angesehen werden, so wäre damit auch die Richtigkeit meiner Annahme bewiesen, dass wie bei der

langsamen Verbrennung des Phosphors, so auch bei derjenigen des Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Wenn ich auch die thatsächlichen Gründe, welche oben angegeben worden sind, um das Stattfinden einer solchen Polarisation darzuthun, als triftig genug betrachte, so muss ich doch noch einiger weitern Thatsachen erwähnen, die zu Gunsten dieser Annahme sprechen und welche schon an und für sich interessant sind.

1. Schüttelt man reinsten in Wasser gelösten Aether mit ozonisirtem Sauerstoff zusammen, so verschwindet dieser ziemlich rasch, und hat man in dieser Weise eine gehörige Menge von ⊖ durch die Aetherlösung aufnehmen lassen, so reagirt die Flüssigkeit sauer, ohne dass in ihr auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxid entdeckt werden könnte.
2. Schüttelt man mit Wasserstoffsuperoxid reinsten Aether lebhaft zusammen, so zeigt derselbe, nachdem er sich von HO_2 wieder abgeschieden, die Eigenschaft, beim Schütteln mit einiger Chromsäurelösung auf das Tiefste sich zu bläuen, welche Thatsache beweist, dass der Aether unter diesen Umständen merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid aufnimmt. Ich finde nun, dass ein solcher HO_2-haltiger selbst im Laufe von Monaten keine merkliche Veränderung erleidet, d. h. immer gleich stark durch Chromsäurelösung sich bläuen lässt und nicht die geringste saure Reaction zeigt, woraus erhellt, dass das ⊕ des Wasserstoffsuperoxides gegen den Aether gleichgültig sich verhält und daher in dieser Beziehung sehr stark von ⊖ abweicht.
3. Reinster Aether, entweder mit reinem gewöhnlichen oder atmosphärischen Sauerstoff in einer Glasflasche unter Lichteinfluss längere Zeit in Berührung gelas-

sen, reagirt sauer, was längst bekannt ist; dersel
erlangt aber auch, und diese Thatsache ist neu, d
Eigenschaft, beim Schütteln mit Chromsäurelösu
sich zu bläuen, und zwar um so tiefer, je stärk
seine saure Reaction. Ich besitze einen Aether, we
cher jetzt etwa ein Jahr lang unter den erwähnt
Umständen sich befindet, und derselbe röthet n
nicht nur das Lakmuspapier ziemlich stark, sonde
bläut sich auch beim Schütteln mit Chromsäurel
sung auf das Allertiefste lasurblau, wie er überhau
alle die oben erwähnten das Wasserstoffsuperox
kennzeichnenden Wirkungen hervorbringt, z. B. f
sich allein die Guajaktinctur nicht bläut, diess ab
wohl bei Zusatz von Blutkörperchen- oder verdün
ter Eisenvitriollösung thut u. s. w.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass unter Lich
einfluss der neutrale Sauerstoff schon bei gewöhnlich
Temperatur mit Aether Wasserstoffsuperoxid bildet u
gleichzeitig auch Ameisensäure erzeugt, und zwar so, da
mit der Menge von HO_2 auch diejenige der Säure si
mehrt. Insofern wir nun obigen Angaben und Erörterung
gemäss die Bildung dieser Säure auf Rechnung des ozon
sirten Sauerstoffes zu schreiben berechtiget sind, wie di
jenige der phosphorichten Säure, welche bei der langsam
Verbrennung des Phosphors entsteht, dürfen wir annehme
dass auch bei der erwähnten Einwirkung des neutral
Sauerstoffes auf Aether dieses Element eine chemische P
larisation erleide in eben der Weise, nach welcher d
gleiche Vorgang bei der durch erwärmtes Platin verhäl
nissmässig schnell bewerkstelligten langsamen Verbrennu
des Aethers stattfindet.

Ein gleich beschaffener Aether lässt sich daher in we
nigen Sekunden und zwar auf folgende Weise erhalten. Ma
bringe etwa zehn Gramme Aethers, der, mit Chromsäure

lösung geschüttelt, sich nicht im Mindesten bläut, in eine lufthaltige Flasche von mässiger Grösse, führe in dieselbe eine nicht bis zum Glühen erhitzte Platinspirale ein und schüttle hierauf die Flüssigkeit mit dem Luftgehalte des Gefässes zusammen, und dieser Aether wird sich beim Schütteln mit Chromsäurelösung schon tief bläuen, wie er auch das Lakmuspapier merklich stark röthet u. s. w.

III. Ueber die bei der Wasserelectrolyse stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es sind jetzt gerade zwanzig Jahre, seit von mir die Thatsache ermittelt wurde, dass bei der Electrolyse des Wassers neben gewöhnlichem Sauerstoff auch ozonisirter an der positiven Electrode entbunden werde, welche Entdeckung mich bestimmte, seither beinahe alle meine freie Zeit dem Studium des Sauerstoffes zu widmen.

Die neuern Ergebnisse meiner Untersuchungen über die zwei entgegengesetzt-thätigen Zustände dieses Körpers, namentlich aber die in den vorhergehenden Abschnitten besprochene Thatsache, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors und Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, d. h. ⊕ und ⊖ gleichzeitig auftreten, haben aufs Neue meine Aufmerksamkeit den Vorgängen zugewendet, welche bei der Wasserelectrolyse an der positiven Electrode stattfinden, und es ist mir gelungen, bei diesen Untersuchungen einige Thatsachen aufzufinden, von denen ich glaube, dass sie neu und der Mittheilung werth seien.

Schon während meinen ersten Arbeiten über diesen Gegenstand hatte ich Gelegenheit zu bemerken, dass bei Anwendung selbst starker Ströme der durch sie electrolytisch entbundene Sauerstoff jeweilen völlig ozonfrei war,

d. h. den Jodkaliumkleister auch nicht im Mindesten bläuete, und mit de la Rive fand ich, dass bei einem kräftigen Strome eine niedrige Temperatur des zu electrolysirenden Wassers und die Anwendung kleiner positiver Platinelectroden die Ozonerzeugung wesentlich begünstigen, eine Beobachtung, die später auch Herr Meidinger gemacht hat. Dieser Gelehrte veröffentlichte 1853 in den Liebig'schen Annalen eine Abhandlung, in welcher er die interessante Thatsache mittheilte, dass das die positive Electrode umgebende Wasser, durch welches einige Zeit der Strom einer Säule gegangen, nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxid enthalte, diess aber nur dann der Fall sei, wenn gleichzeitig auch eine Entbindung von ozonisirtem Sauerstoff stattfinde, und ich will hier gleich beifügen, dass die Ergebnisse meiner zahlreichen über diesen Gegenstand in neuester Zeit angestellten Untersuchungen nicht im Mindesten zweifeln lassen, dass bei der Wasserelectrolyse neben $\ominus$ auch $\oplus$ an der positiven Electrode auftrete, wie diess aus nachstehenden Angaben hervorgehen wird.

Waren die Umstände so beschaffen, dass während der Wasserelectrolyse nur gewöhnlicher und durchaus kein ozonisirter Sauerstoff sich entband, so konnte ich in dem die positive Electrode umgebenden Wasser auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxid mittelst der oben erwähnten so äusserst empfindlichen Reagentien entdecken, selbst dann nicht, nachdem sechs Stunden lang der kräftige Strom einer aus acht Grove'schen Elementen bestehenden Säule durch die gesäuerte electrolytische Flüssigkeit gegangen war, während bei veränderten Umständen, unter welchen eine starke Ozonentwickelung stattfand, in dem besagten Wasser schon nach einigen Minuten die Anwesenheit von HO_2 auf das Augenfälligste sich nachweisen liess.

Bekanntlich wird nach meinen neuern Beobachtungen

die durch NO_5 etwas angesäuerte Kalipermanganatlösung durch Wasserstoffsuperoxid entfärbt in Folge der gegenseitigen Katalyse dieser Sauerstoffverbindungen, wesshalb ich auch die genannte Salzlösung als Reagens auf das bei der Wasserelectrolyse entstehende Wasserstoffsuperoxid benütze und dabei in folgender Weise verfahre.

Es wird eine kurze, unten und oben offene, an einem Ende mit Blase verbundene Glasröhre mit NO_5-haltigem Wasser gefüllt, diese Flüssigkeit mittelst Kalipermanganatlösung deutlich roth gefärbt, die Röhre in ein mit gesäuertem Wasser gefülltes und von Eis und Kochsalz umgebenes kleines Becherglas gestellt, in letzteres die negative, in die Glasröhre die aus einem Platindraht bestehende positive Electrode eingeführt. Um zu sehen, ob sich an Dieser Ozon entbinde, halte ich über das sich entbindende Sauerstoffgas einen Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres, welches mehr oder weniger stark und rasch sich bläuen wird, je nach der Menge des sich entbindenden ozonisirten Sauerstoffes. Bleibt das Papier bei längerem Verweilen über der positiven Electrode ungefärbt, so gilt diess selbstverständlich als Beweis, dass bei der Wasserelectrolyse kein Ozon auftrete.

Findet eine merklich starke Ozonentwickelung statt, so wird das durch Kalipermanganat geröthete NO_5-haltige Wasser schon nach wenigen Minuten farbelos erscheinen, falls nämlich die Menge der angewendeten Flüssigkeit nicht gross und diese nur mässig stark gefärbt ist. Bei spärlicherer Ozonentbindung entfärbt sich auch die Flüssigkeit langsamer, und kommt gar kein Ozon zum Vorschein, so behält sie ihre ursprünglich rothe Färbung bei.

Aus der unter den erwähnten Umständen eintretenden Entfärbung der die positive Electrode umgebenden Flüssigkeit erhellt somit, dass die dort vorhandene Uebermangansäure zu Manganoxidul reducirt wird, welche Desoxidation

nur durch Wasserstoffsuperoxid oder eigentlich durch ⊕ bewerkstelliget werden kann, indem sich dasselbe mit dem ⊖ der Metallsäure zu unthätigem und desshalb frei werdendem Sauerstoff ausgleicht.

NO_5-haltige gelöste Chromsäure und Wasserstoffsuperoxid setzen sich nach meinen Erfahrungen in Chromoxidnitrat, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff um; bildet sich nun an der positiven Electrode HO_2 oder tritt überhaupt an derselben ⊕ auf, so muss auch die dem salpetersäurehaltigen Wasser beigemischte Chromsäure zu Chromoxid reducirt werden, und meine Versuche haben gezeigt, dass diess in Wirklichkeit geschieht.

Färbt man NO_5-haltiges Wasser, anstatt durch Kalipermanganat roth, mittelst Chromsäure schwach gelb, und verfährt wie oben angegeben worden, so verschwindet diese Färbung nach und nach, rascher oder langsamer, je nachdem bei der Wasserelectrolyse mehr oder weniger Ozon sich entwickelt, und wird die Chromsäure zu Oxid reducirt, welches mit der vorhandenen Salpetersäure ein Nitrat bildet.

Kommt bei der Electrolyse kein Ozon zum Vorschein, so wird auch die Chromsäure nicht desoxidirt, was man daran sieht, dass die Flüssigkeit ihre gelbe Färbung beibehält, wie lange auch der Strom durch dieselbe gehen mag. Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dass unter sonst gleichen Umständen CrO_3 weniger leicht reducirbar ist als Mn_2O_7.

Aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung fällt nach meinen Erfahrungen das Wasserstoffsuperoxid Berlinerblau, weil unter diesen Umständen das Eisenoxidsalz durch das ⊕ von HO_2 zu Oxidsalz reducirt wird. Aus demselben Grunde, wesshalb die Uebermangansäure oder Chromsäure ihre Färbung an der positiven Electrode verliert, müsste sich an Dieser die Lösung

des erwähnten Salzgemisches bläuen, und die Erfahrung lehrt, dass diess geschieht. Wendet man ein Gemisch an, aus den stark verdünnten Lösungen der genannten Salze erhalten, d. h. ein solches, welches nur mässig stark gebräunt ist, so braucht dasselbe nicht lange die positive Electrode zu umgeben, damit es erst grün, dann blau werde, und kaum brauche ich ausdrücklich zu erwähnen, dass diese Reaction um so schneller eintritt, je reichlicher sich an der positiven Electrode Ozon entbindet, und dass sie gar nicht stattfindet, falls kein ⊖ zum Vorschein kommt. Für diejenigen, welche diese Versuche wiederholen wollen, bemerke ich, dass ich die eben beschriebenen Reductionswirkungen nur dann in augenfälliger Weise erhielt, wenn das Gefäss, in welchem die Wasserelectrolyse stattfand, mit einer Kältemischung umgeben war.

Da im günstigsten Falle das bei der Wasserelectrolyse entbundene Ozon nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gleichzeitig entwickelten gewöhnlichen Sauerstoffgases ausmacht, und nach meinen eigenen und Herrn Meidingers Beobachtungen die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxides von derjenigen des gleichzeitig auftretenden Ozones abhängig ist, so können selbstverständlich bei der Wasserelectrolyse immer nur kleine Mengen von HO_2 entstehen, wesshalb man sich nicht verwundern darf, dass auch nur kleine Quantitäten von Uebermangansäure u. s. w. an der positiven Electrode reducirt werden. Es springt jedoch in die Augen, dass das Bedeutsame dieser Vorgänge viel weniger in ihrem Maass, als in ihrer Ungewöhnlichkeit, mehr im Quale als im Quantum liegt; denn was kann in der That ausserordentlicher und auffallender sein, als die Thatsache, dass an der positiven Electrode Reductionserscheinungen stattfinden und an ihr die gleichen Sauerstoffverbindungen gerade so wie an der negativen desoxidirt werden können. An letzterer wandelt sich NO_5- oder SO_3-haltige Ueber-

mangansäure- oder Chromsäurelösung in Manganoxidul- oder Chromoxidnitrat u. s. w. um, und wird aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung Berlinerblau niedergeschlagen, was sich aus der reducirenden Wirkung des electrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffes leicht genug erklären lässt. Sicherlich müssten uns die in Rede stehenden Thatsachen völlig unbegreiflich erscheinen, würden uns die zwei entgegengesetzt-thätigen Zustände des Sauerstoffes noch unbekannt sein und wüssten wir desshalb auch nicht, dass die Desoxidation gewisser Sauerstoffverbindungen durch Sauerstoff eben so gut, ja noch leichter als durch Wasserstoff bewerkstelliget werden kann.

Wenn es nun wohl kaum einem Zweifel mehr unterliegen kann, dass bei der Wasserelectrolyse an der positiven Electrode Wasserstoffsuperoxid $= HO + \oplus$ entsteht und es eine eben so festgestellte Thatsache ist, dass bei derselben Electrolyse gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxid ozonisirter Sauerstoff $= \ominus$ auftritt, so darf es jetzt, glaube ich, als ein Erfahrungssatz ausgesprochen werden, dass wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors und Aethers, so auch bei der Wasserelectrolyse die gegensätzlich-thätigen Sauerstoffarten $\oplus$ und $\ominus$ gleichzeitig zum Vorschein kommen. Und da dieselben nur aus dem Sauerstoffe des Wassers ihren Ursprung nehmen können, dieser Sauerstoff aber, wie aus der indifferenten Natur besagter Flüssigkeit zur Genüge erhellt, im unthätigen oder O-Zustande sich befindet, so muss der Volta'sche Strom auf dieses gebundene O den gleichen chemisch polarisirenden Einfluss ausüben, welchen der Phosphor oder Aether gegen das freie O äussert, und es dürfte gerade dieser Vorgang der chemischen Polarisation die nächste Ursache der electrolytischen Zersetzung des Wassers sein, weil weder $\oplus$ noch $\ominus$, sondern nur O mit H denjenigen Körper constituirt, welchen wir Wasser nennen, eine Vermuthung, die ich

übrigens schon vor einigen Jahren in Poggendorffs Annalen angedeutet habe.

Warum aber, lässt sich mit Recht fragen, tritt bei der Wasserelectrolyse nur eine so kleine Menge von ⊕ (in HO_2) und ⊖ (als Ozon) auf, warum kommt bisweilen unter sonst anscheinend gleichen Umständen Keines von Beiden zum Vorschein und entbindet sich nur O?

Da erfahrungsgemäss schon das gebundene ⊕ mit gleich beumständetem ⊖ zu O sich auszugleichen vermag, so darf man wohl annehmen, dass freies ⊕ mit freiem ⊖ noch leichter zu O sich neutralisire. Tritt nun nach meiner Annahme im Augenblicke der Electrolyse des Wassers der Sauerstoff dieses Electrolyten als ⊕ und ⊖ neben einander an der positiven Electrode auf, so vermögen sich dieselben dem grössern Theile nach auch sofort wisder zu O auszugleichen und entgeht nur ein kleiner Theil von ⊖ der Neutralisation, als Ozon mit dem neutralisirten Sauerstoff gasförmig sich ausscheidend, während der equivalente freie Rest von ⊕ eine Verbindung mit HO eingeht und damit das Wasserstoffsuperoxid bildet, welches in der die positive Electrode umgebenden Flüssigkeit angetroffen wird. Je nach der Beschaffenheit der positiven Electrode können die Umstände auch so sein, dass alles bei der Wasserelectrolyse auftretende ⊕ und ⊖ sofort wieder zu O sich ausgleicht, in welchem Falle dann weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommen kann, was geschieht, wenn der electrolysirende Strom schwach ist und die positive Electrode eine verhältnissmässig grosse Oberfläche darbietet.

Dieser Annahme gemäss wäre somit der gewöhnliche, bei der Volta'schen Zersetzung des Wassers entbundene Sauerstoff ein sekundärer Ausscheidling, d. h. nicht mehr so beschaffen, wie er es im Augenblicke seiner Abtrennung vom Wasserstoff war, und hätte man den gleichzeitig auf-

tretenden ozonisirten Sauerstoff und das ⊕ des gebildeten Wasserstoffsuperoxides gleichsam als die noch überlebenden Zeugen der bei der Electrolyse stattgefundenen chemischen Polarisation des im Wasser enthaltenen neutralen Sauerstoffes anzusehen.

Schliesslich will ich noch einige Worte sagen über die von Herrn Baumert gemachte und hieher gehörige interessante Beobachtung, welcher gemäss die Anwesenheit von Chromsäure in dem electrolytischen Wasser eine reichlichere Entbindung von Ozon verursacht, und ich selbst kann beifügen, dass Kalipermanganat oder Uebermangansäure eine gleiche und, wie mir scheint, noch stärkere Wirkung hervorbringt. Der Grund dieser sonderbaren Thatsache lässt sich jetzt, wie ich glaube, unschwer einsehen, nachdem wir wissen, dass bei der Wasserelectrolyse an der positiven Electrode ⊕ und ⊖ gleichzeitig auftreten und wir Grund haben anzunehmen, dass bei ihrer Ausgleichung O entstehe, ob dieselben im gebundenen oder freien Zustande sich befinden.

Was die Chromsäure betrifft, so haben meine Versuche gezeigt, dass sie schon für sich allein das Wasserstoffsuperoxid in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen vermag und bei Anwesenheit von NO_5 u. s. w. selbst zu Oxid dadurch reducirt wird, dass das ⊖ dieser Säure mit dem ⊕ von HO_2 zu frei werdendem O sich ausgleicht. Findet sich nun Chromsäure dem zu electrolysirenden Wasser beigemischt, so wird sie auch auf die eine oder die andere Weise das an der positiven Electrode auftretende Wasserstoffsuperoxid zerstören, d. h. das ⊕ dieser Verbindung in O überführen müssen; man sieht aber leicht ein, dass in eben dem Maasse, in welchem das bei der Wasserelectrolyse zum Vorschein kommende ⊕ verhindert wird, mit dem gleichzeitig an der positiven Electrode erscheinenden ⊖ sich auszugleichen, auch die Menge des frei auf-

tretenden ozonisirten Sauerstoffes sich vermehren muss, so dass, wenn es möglich wäre, das electrolytisch aus dem Wasser geschiedene ⊕ gänzlich entweder mit dem ⊖ eines dieser Flüssigkeit beigefügten Ozonides sofort zu neutralisiren oder auf irgend eine andere Weise in O überzuführen, aller ursprünglich bei der Wasserelectrolyse entstandene ozonisirte Sauerstoff an der positiven Electrode entbunden würde. Eine solche vollständige Neutralisation des besagten ⊕ hat aber bis jetzt noch nicht bewerkstelliget werden können und wir dürften dieselbe auch schwerlich je zu Stande bringen; wohl aber lässt sich mittelst Chromsäure einiges ⊕ der Neutralisation mit dem gleichzeitig electrolytisch ausgeschiedenen ⊖ entziehen und eben dadurch mittelbar die Menge des bei der Wasserelectrolyse entstehenden Ozones vermehren.

Nach voranstehender Auseinandersetzung ist es kaum mehr nöthig zu sagen, wie nach meiner Ansicht auch die Uebermangansäure bei der Wasserelectrolyse begünstigend auf die Ozonentwickelung einwirke. Das ⊖ dieser Metallsäure gleicht sich noch viel leichter und rascher als das ⊖ der Chromsäure mit dem ⊕ von HO_2 zu O aus, wie daraus erhellt, dass selbst die an Kali gebundene Uebermangansäure ohne Mithülfe von NO_5 u. s. w. durch HO_2 unter lebhafter Entbindung von O zu Manganoxid reducirt wird. Man darf sich desshalb auch nicht verwundern, dass unter sonst gleichen Umständen aus dem übermangansäurehaltigen Wasser bei seiner Electrolyse Ozon noch reichlicher als aus solchem Wasser sich entbindet, welchem Chromsäure beigemischt ist.

Ueber die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides durch Platin.

Von C. F. Schœnbein.

Wenn meiner Annahme nach das Wasserstoffsuperoxid durch eine Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen, welche ich Ozonide nenne, namentlich durch die Oxide der edeln Metalle in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zerlegt wird und diese Zersetzung auf einer Ausgleichung des in HO_2 enthaltenen ⊕ mit dem ⊖ der Ozonide zu O zunächst beruht, so muss die schon von Thenard gemachte Beobachtung, gemäss welcher auch unter dem Berührungseinflusse der edeln Metalle selbst, namentlich des Platins, HO_2 in HO und O zerfällt, sehr auffallend, ja Manchem vielleicht im Widerspruch mit meiner Ansicht über die nächste Ursache der gegenseitigen Katalyse der Ozonide und Antozonide erscheinen und jedenfalls zu der Frage Anlass geben, auf welche Weise der positiv-active Sauerstoff von HO_2 in den O-Zustand übergeführt werde. So lange wir freilich noch nicht wissen, worauf die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes beruhen und wie gewisse gewichtige und gewichtlose Agentien Zustandsveränderungen in diesem Elemente bewerkstelligen, dürfte es schwierig, wo nicht unmöglich sein, die gestellte Frage genügend zu beantworten; es giebt indessen einige Thatsachen, von welchen ich glaube, dass sie mit dem von den edeln Metallen auf das Wasserstoffsuperoxid ausgeübten katalytischen Einfluss in engem Zusammenhange stehen und desshalb auch geeignet seien, als Anhaltspunkte für die genauere Erforschung dieser noch so räthselhaften Erscheinung zu dienen.

Da unter den edeln Metallen das Platin durch seine eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoff sicherlich das merkwürdigste und interessanteste ist, so will ich dasselbe auch hier mit Bezug auf sein Verhalten gegen das Was-

serstoffsuperoxid zum alleinigen Gegenstande meiner Erörterungen wählen und dabei bemerken, dass alles, was von diesem Metalle gesagt wird, auch auf die übrigen edeln Metalle bezogen werden kann. Nach diesen Vorbemerkungen gehe ich zu der Angabe der vorhin angedeuteten Thatsachen über.

1. Bekanntlich ist das Guajak ein spezifisches und äusserst empfindliches Reagens sowohl auf gebundenen als freien ozonisirten Sauerstoff, mit welchem es eine intensiv blau gefärbte Verbindung eingeht, während der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides und der Antozonide überhaupt gegen die Guajaktinctur indifferent sich verhält. Meine frühern Versuche haben nun gezeigt, dass die HO_2-haltige Harzlösung, mit Platinmohr in Berührung gesetzt, sofort auf das Tiefste gebläut wird, gerade so, als ob zu der reinen Tinctur Bleisuperoxid, Uebermangansäure oder andere Ozonide gefügt worden wären.
2. In einer voranstehenden Mittheilung habe ich erwähnt, dass Wasserstoffsuperoxid leicht vom Aether aufgenommen werde und beide Substanzen neben einander bestehen können, ohne dass Oxibationswirkungen: Säurebildung u. s. w. eintreten, freier oder gebundener ozonisirter Sauerstoff aber in Berührung mit Aether verschwinde und diesen sauer mache.

Wird an HO_2 reichhaltiger Aether, ein solcher also, welcher beim Schütteln mit einiger verdünnten Chromsäurelösung auf das Tiefste sich bläut und auch das Lakmuspapier nicht röthet, mit Platinmohr nur sehr kurze Zeit geschüttelt, so hat er die Fähigkeit, mit CrO_3 sich zu bläuen, des Gänzlichen verloren und reagirt bald deutlich sauer, wobei noch zu bemerken ist, dass unter diesen Umständen keine Sauerstoffgasentwickelung stattfindet.

3. Wiederholt schon habe ich bemerkt, dass das Wasserstoffsuperoxid die Indigotinctur nur allmählig entbläue, während wohl bekannt ist, dass durch freien und gebundenen ozonisirten Sauerstoff dieselbe augenblicklich zerstört wird. Schüttelt man ein Gemisch von Indigotinctur und Wasserstoffsuperoxid mit Platinmohr, so oxidirt sich rasch das Indigoblau zu Isatin, d. h. wird die Flüssigkeit entbläut.

Diese Thatsachen zeigen, dass das unter den Berührungseinfluss des Platins gestellte ⊕ des Wasserstoffsuperoxides die gleichen Oxidationswirkungen hervorbringt, welche der freie oder gebundene ozonisirte Sauerstoff verursacht, und die als charakterische des Letztern betrachtet werden können. Sollte nun wohl aus dieser Gleichheit der Wirkungen nicht geschlossen werden dürfen, dass das Platin das Vermögen besitze, den positiv-activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxides in den negativ-activen Zustand überzuführen, worauf auch immer diese Fähigkeit des Metalles und die Umwandlung von ⊕ in ⊖ beruhen mag?

Gehen wir nun von der Annahme aus: da, wo das Platin in Berührung mit Wasserstoffsuperoxid tritt, finde wirklich eine solche Umkehr des ⊕ dieses berührten HO_2 statt, so begreift sich leicht, dass das entstandene ⊖ mit dem ⊕ des unmittelbar benachbarten und ausser Berührung mit dem Metalle stehenden Wasserstoffsuperoxides nicht zusammen bestehen könnte. Dieses Wasserstoffsuperoxid (durch seinen ⊕-Gehalt) würde gegenüber dem am Platin auftretenden und aus ⊕ entstandenen negativ-activen Sauerstoff gewissermassen die Rolle eines oxidirbaren Körpers spielen oder das Guajak, den Indigo oder Aether vertreten, es gleiche sich mit andern Worten ⊕ und ⊖ zu 0 aus und zerfielen die beiden dem Metalle zunächst liegenden Schichten von HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauer-

stoff. Nach stattgefundener Katalyse dieser beiden Portionen von HO_2 käme aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Flüssigkeit mit dem Platin ein neuer Antheil von Wasserstoffsuperoxid in Berührung, dessen ⊕ abermals in ⊖ übergeführt würde, welches dann wieder mit dem ⊕ der angrenzenden Theilchen von HO_2 sich zu O ausgleiche u. s. w., und leicht sieht man ein, dass diese Vorgänge der Umkehr von ⊕ eines Theiles des vorhandenen Wasserstoffsuperoxides in ⊖ und der Ausgleichung dieses ⊖ mit dem ⊕ eines andern equivalenten Theiles von HO_2 zu O so lange fortdauern würde, als noch Wasserstoffsuperoxid vorhanden wäre; so dass also eine gegebene Menge von Platin jede mögliche Menge von HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zu zerlegen vermöchte, wenn nach einander je zwei equivalente Portionen von Wasserstoffsuperoxid, die Eine mit dem Metalle und diese mit der andern Portion in unmittelbare Berührung gesetzt würde.

Wäre die eben entwickelte Ansicht gegründet, so würde durch das Platin die Katalyse des Wasserstoffsuperoxides nur mittelbar bewerkstelliget, insofern nämlich dem Metalle das Vermögen zukäme, das ⊕ des mit ihm in Berührung tretenden HO_2 in ⊖ umzukehren; die unmittelbare Ursache des Zerfallens dieser Verbindung in HO und O selbst aber läge in dem Ausgleichungsacte der entgegengesetzt thätigen Sauerstoffarten, gerade so, wie diess beim Zusammenbringen eines Ozonides mit einem Antozonid geschieht. Von diesem Standpunkte aus die durch Platin verursachte Katalyse von HO_2 betrachtet, würde dieselbe in keinem Widerspruche mit der Ansicht stehen, dass diese Erscheinung auf einer Gegensätzlichkeit thätiger Sauerstoffzustände und deren Ausgleichung beruhe, es wäre die durch Platin verursachte Katalyse nur ein einzelner Fall einer allgemeinen Thatsache.

Einige Notizen über den HO_2-haltigen Aether.

Von C. F. Schoenbein.

In der voranstehenden Abhandlung über die langsame Verbrennung des Aethers ist erwähnt, dass der Aether Wasserstoffsuperoxid in merklicher Menge aufnehme und letzteres als solches mit AeO zusammen bestehen könne. Ich habe seither mit diesem Gemisch einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse mir der Mittheilung werth zu sein scheinen.

Um Aether mit möglichst viel HO_2 zu beladen, bringe ich ein Gramm BaO_2 mit so viel etwas verdünnter Salzsäure zusammen, dass die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, und schüttle das Gemeng von HO_2 und BaCl mit etwa 40 Grammen reinen Aethers zusammen. Ein so behandelter Aether, nachdem er sich von der Chlorbariumlösung abgeschieden hat, wird sich beim Schütteln mit einiger gelösten Chromsäure bis zur Undurchsichtigkeit bläuen und lässt sich überdestilliren, ohne dass er die Fähigkeit verlöre, durch CrO_3 sich bläuen zu lassen, die Kalipermanganatlösung unter Sauerstoffgasentwickelung zu entfärben, die Guajaktinctur unter Mithülfe von Blutkörperchenlösung zu bläuen, kurz alle die dem HO_2 zukommenden Reactionen hervorzubringen. Das Wasserstoffsuperoxid für sich allein ist so leicht zersetzbar, dass es sich nicht destilliren lässt, vergesellschaftet mit einer so oxidirbaren Substanz wie der Aether erlangt es diese Fähigkeit, wie es überhaupt in dieser Verbindung vor spontaner Zersetzung geschützt ist.

Schüttelt man besagten Aether mit Wasser, einen Raumtheil des erstern mit etwa vier Raumtheilen des letztern, so wird vom Wasser ausser Aether auch alles HO_2 aufgenommen, so dass der obenauf schwimmende Aether keine Spur von Wasserstoffsuperoxid mehr enthält, wie schon daraus erhellt, dass derselbe nicht im Mindesten mehr mit

Chromsäurelösung sich bläut, während die untere Flüssigkeitsschichte alle Reactionen von HO_2 hervorbringt. Kalihaltiges nimmt noch rascher als das reine Wasser HO_2 aus dem Aether weg, wie daraus hervorgeht, dass wenige Tropfen Kalilösung mit einigen Grammen HO_2-haltigen Aethers nur kurze Zeit geschüttelt, keine Spur von Wasserstoffsuperoxid enthält. Letzteres befindet sich in der Kalilösung; denn schüttelt man mit ihm und einigem frischen Aether einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und Chromsäure zusammen, so färbt sich AeO tief blau.

Druckfehler.

Seite 139, Linie 1 lies 1858 anstatt 1856.
„ 148, „ 1 lies des ozonisirenden anstatt des oxidirenden.
„ 149, „ 4 lies Antozonide anstatt Ozonide.
„ 153, „ 9 lies poroses anstatt grosses.

PHYSIK.

PHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN.

Von F. Zöllner.

Die vorliegenden Untersuchungen bilden zunächst eine Fortsetzung und genauere Durchführung der bereits früher von mir über diesen Gegenstand begonnenen und veröffentlichten Arbeit.[1]) Dieselben erstrecken sich vorzugsweise auf die Gesetze der Lichtentwickelung in galvanisch glühenden Platindrähten, insofern dieselbe durch die Stromstärke, den Widerstand und den Durchmesser des glühenden Drahtes bedingt ist.

Der leitende Gedanke bei Anstellung der hierher gehörigen Versuche war einerseits das Bestreben, die Glüherscheinungen mit der Theorie des galvanischen Erwärmungsgesetzes in Einklang zu bringen,[2]) andrerseits aber auch zu zeigen, dass ein galvanisch glühender Platindraht von den uns bis jetzt bekannten Lichtquellen zur Aufstellung einer photometrischen Einheit trotz mancher practischer Schwierigkeiten vielleicht dennoch das geeignetste Mittel sei.

---

1) *Poggendorff's* Annalen Band C, pag. 384.

2) *J. Müller*, Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik pag. 392.

Es wurden auch Versuche über die Absorption des chtes in Flüssigkeiten angestellt, welche jedoch hauptchlich dazu bestimmt sind, die Genauigkeit und Anwendırkeit des benutzten Photometers zu verschiedenen Zwe:en darzuthun.

Die zahlreichen Apparate, welche namentlich in neuer Zeit zu photometrischen Messungen in Vorschlag geacht worden sind, veranlassten mich, um das in Folgenım eingeschlagene Verfahren zu rechtfertigen, ausführlicher ıf diesen Punkt einzugehen und eine möglichst gedrängte ›bersicht und Kritik der bis jetzt bekannten Methoden den gentlichen Untersuchungen voranzuschicken.

Bei der ganzen Arbeit wurde mir der freundliche Rath ıd die bereitwilligste Unterstützung mit Apparaten von ›rrn Prof. *Wiedemann* zu Theil, wofür ich mich demselın zum wärmsten Danke verpflichtet fühle.

I.
Ueber die photometrischen Methoden.

Alle bisher zur Messung der Intensität des Lichtes aufstellten Methoden finden, mit Ausnahme einer einzigen, re Begründung in der Fähigkeit des Auges, verschieden ark beleuchtete Flächen zu unterscheiden. Wir werden ı Folgenden sehen, dass auch die in neuerer Zeit zuerst ın *Arago* zur Photometrie angewandte chromatische Porisation auf die Vergleichung zweier verschieden stark ›leuchteter Flächen zurückzuführen ist, und dass somit mmtliche Methoden, mit Ausschluss der weiter unten benders zu besprechenden, auf einem gemeinschaftlichen ·inzip beruhen. Es bedarf kaum einer Erwähnung, dass er diejenigen Photometer von unseren Betrachtungen aus›schlossen werden, welche die chemischen Wirkungen des .chtes zu messen bestimmt sind.

A. Apparate ohne Anwendung der Polarisation.

Wohl eines der ältesten, aber auch zugleich unvollkommensten Photometer ist das von *Lampadius* construirt. Derselbe befestigte in einer Röhre so viele durchsichtige und gleich dicke Plättchen von Horn, bis ein Licht dadurch nicht mehr gesehen wurde, und suchte aus der Anzahl der vorgeschobenen Platten die relative Lichtstärke der leuchtenden Objecte zu bestimmen.

Dieses Verfahren ist deshalb unzuverlässig, weil das Verschwinden eines allmälig abgeschwächten Lichtes etwas durchaus Relatives ist, und ganz von der Stärke des Lichteindruckes abhängt, dem das Auge kurz vor der Beobachtung ausgesetzt war. Schon *Lambert* [1]) verwirft aus diesem Grunde diejenigen Methoden, welche hierauf beruhen.

Sehr wesentlich wurde die Photometrie durch das umfassende Werk von *Bouguer* [2]) über diesen Gegenstand gefördert. Man findet in demselben eine genaue Beschreibung verschiedener und zum Theil höchst sinnreicher Methoden zur Vergleichung zweier Lichtquellen, welche alle in dem Satze, dass die Intensität des Lichts umgekehrt den Quadraten der Entfernung proportional abnehme, ihre theoretische Begründung finden. Unter den Umständen, welche die Empfindlichkeit seiner Instrumente bedingen, hebt er unter anderen als die wesentlichste hervor, dass man die beiden zu vergleichenden Bilder gleichzeitig und mit demselben Auge betrachte. Auf ihre möglichst nahe Berührung scheint *Bouguer* nicht so grosses Gewicht zu legen, [3]) was um so

---

1) *Lambert*, Photometria Pars I, Cap. I, § 7.

2) *Bouguer*, Traité d'optique sur la gradation de la lumière. Paris MDCCLX.

3) Traité d'optique p. 14: „Il est absolument nécessaire qu'on puisse les (c. a. d. les images) voir du même coup d'œil, *et il sera même bon, si on le peut, de faire en sorte, que leurs bords se touchent.*“

auffallender erscheint, als sich durch ganz geringe Modificationen seiner Apparate diese Bedingung recht gut hätte erfüllen lassen.

Auch *Lambert* beschränkt sich darauf, zwei Flächen zu vergleichen, welche von den Lichtquellen beleuchtet werden, deren relatives Intensitätsverhältniss bestimmt werden soll. Er verlangt nur, dass ihre Lage, Grösse und Entfernung die gleiche sei und sich die verglichenen Objecte allein durch ihre Helligkeit unterscheiden.[1])

Nachdrücklicher hebt *W. Herschel*[2]) die Bedingung einer möglichst vollständigen Berührung der zu vergleichenden Flächen hervor und weist bei der Besprechung des von *Ritchie* construirten Photometers ganz unzweideutig auf die dadurch gesteigerte Empfindlichkeit hin.

Der Erste jedoch, welcher durch eine einfache Construction die mehrfach erwähnte Bedingung zu verwirklichen bestrebt war, ist der Graf *Rumford.* In seinen Versuchen über die relativen Intensitäten des Lichtes[3]) giebt er eine Methode an, wie man durch Vergleichung der von zwei Lichtquellen erzeugten Schatten eines cylindrischen Stabes das Intensitätsverhältniss der beiden Lichter bestimmen kann.

Er hat später seinem Apparate dadurch eine grosse Vollkommenheit und Empfindlichkeit verschafft, dass er die beiden Schatten auf eine geölte Papierscheibe fallen liess, welche die eine Wand eines im Innern sorgfältig geschwärzten Kastens bildete. Die beiden Schatten wurden durch geeignete Stellung der Lichter zur unmittelbaren Berührung gebracht und die transparente Papierscheibe mit einer in

---

[1]) *Lambert*, Photometria P. I, Cap. I, § 27: „Posterius caveri poterit ratione situs, magnitudinis et distantiæ objectorum, *ut sola remaneat claritatis differentia.*"

[2]) *J. F. W. Herschel*, On light p. 29.

[3]) Philosophical Transactions Vol. 84, pag. 67.

der Mitte kreisförmig ausgeschnittenen Pappscheibe bedeckt, dergestalt, dass die Berührungslinie der beiden Schatten den Kreis halbirte.

Später construirte *Ritchie* ein Photometer, das im Wesentlichen eine Verbesserung der von *Bouguer* angegebenen Methoden ist, und welches ebenfalls durch die grosse Nähe der zu vergleichenden Flächen eine nicht unbedeutende Empfindlichkeit besitzt.

Das vollkommenste und zugleich einfachste Instrument dieser Art ist unstreitig das in neuerer Zeit von *Bunsen* angegebene und allgemein bekannte Photometer.

Alle bisher angeführten Apparate gründen sich auf den Satz, dass die Intensität des Lichtes im umgekehrten Verhältniss des Quadrats der Entfernung abnehme; hierauf beruht aber zugleich die Unbequemlichkeit ihrer Anwendung, indem die Intensität der verglichenen Flächen nur durch eine Verstellung der Lichtquellen variirt werden kann.

Steinheil hat diesem Uebelstande durch messbare Veränderung der Objectivöffnung eines Fernrohres abgeholfen. Ueber die Construction seines Apparates, welcher hauptsächlich zu Messungen über die Helligkeit des Himmelsgrundes bestimmt ist, siehe dessen Elemente der Helligkeits-Messungen am Sternenhimmel, Math.-Phys. Abhandlungen der Bair. Academie 1837, Bd. II, pg. 37.

B. Apparate mit Anwendung der Polarisation.

Da es in der Folge von Wichtigkeit ist, diejenigen Erscheinungen, bei denen weisses Licht durch die Polarisation nur geschwächt wird, von denjenigen zu unterscheiden, bei welchen dasselbe in Farben zerlegt wird, so mag es des kürzeren Ausdrucks wegen gestattet sein, die zuerst erwähnten Erscheinungen als die der achromatischen, die letzteren als die der chromatischen Polarisation zu bezeichnen.

a. Apparate mit Anwendung der achromatischen Polarisation.

Arago hat zuerst die Polarisation zu photometrischen Zwecken in Vorschlag gebracht, ohne jedoch, soweit uns bekannt ist, einen nach diesem Principe construirten Apparat näher zu beschreiben. In denjenigen Fällen, wo er die Construction von Polarisationsphotometern gründlicher bespricht, bezwecken dieselben eine Bestimmung des Intensitätsverhältnisses verschieden gefärbter Lichter, worauf wir weiter unten in einem besonderen Abschnitte etwas ausführlicher eingehen werden.

Das erste Polarisationsphotometer construirte *Bernard*,[1]) um die Absorption des Lichtes in durchsichtigen Medien zu bestimmen. Die Einrichtung des Instruments ist im Wesentlichen folgende:

Von einer weissen, senkrecht stehenden Fläche herkommend, treten die Lichtstrahlen in zwei parallele, in gleicher Höhe neben einander liegende horizontale Metallröhren, welche die Strahlen durch Diaphragmen von ungefähr 1,5^{mm} Oeffnung einlassen. Jedes der auf diese Weise gebildeten Strahlenbündel passirt sodann in seiner Röhre ein polarisirendes und ein analysirendes Nicol'sches Prisma und tritt darauf in einen dunkeln Kasten, in welchen die Röhren münden. In diesem steht jeder Röhre ein gleichschenkliges Prisma mit senkrecht brechender Kante so gegenüber, dass das aus der Röhre tretende Strahlenbündel in ihm total reflectirt wird, darauf rechtwinklig gegen seine frühere Richtung weiter gehen und endlich aus einer kreisrunden Oeffnung der Seitenwand desselben austreten muss. In diese Oeffnung ist ein Fernrohr eingesetzt, durch welches man also die beiden Bilder der Diaphragmen zu glei-

[1]) Ann. de chim. et phys. XXXV, 385—438.

cher Zeit betrachten kann. Die Prismen sind verschiebbar, wodurch man die beiden Bilder beliebig nahe an einander rücken kann. Die polarisirenden Nicols sind fest, die analysirenden können um ihre Axe gedreht und die Grösse der Drehung an getheilten Kreisen abgelesen werden. Später hat Bernard sein Photometer für die Bestimmung von Absorptionen verbessert, indem er die beiden gleichen Strahlenbündel, von denen das eine durch Absorption eine Schwächung erlitten hat, mit Hülfe eines Doppelprismas aus einem einzigen Strahle herstellt.[1])

Die unmittelbare Berührung der beiden Bilder in diesem Photometer kann offenbar nur in einem Punkte stattfinden, da die Oeffnungen der Diaphragmen kreisförmig sind. Durch eine vorläufige Versuchsreihe fand *Bernard*, dass sein Instrument das Verhältniss der Intensitäten zweier Bilder bis auf $1/_{60}$ des wahren Werthes richtig zu bestimmen erlaube. Diese nur geringe Genauigkeit findet jedenfalls in dem erwähnten Umstande ihre genügende Erklärung.

In einer der vorigen sehr ähnlichen Construction, welche *Beer*[2]) bei der Bestimmung der Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten angiebt, ist dieser Uebelstand dadurch beseitigt, dass an Stelle der beiden Glasprismen ein rechtwinkliges Stahlprisma angewendet wird, dessen Kante (am rechten Winkel) das kreisförmige Gesichtsfeld halbirt, wodurch dasselbe ein ähnliches Ansehen, wie beim verbesserten *Rumford*'schen und *Ritchie*'schen Photometer bekommt.

Zu dieser Art von Photometern gehört nun auch der weiter unten beschriebene und vom Verfasser construirte Apparat, welcher durchaus keine Ansprüche auf Neuheit

---

[1]) Comptes rendus XXXVI, 728—751.

[2]) Pogg. Ann. LXXXVI, 78—88.

des Princips macht, sondern nur Einfachheit der Construction mit möglichst grosser Empfindlichkeit vereinigen soll.[1])

b. Apparate mit Anwendung der chromatischen Polarisation.

Durch Benutzung der hierher gehörigen Klasse von Polarisations-Erscheinungen tritt ein in physiologischer Beziehung scheinbar ganz neues Prinzip in die Photometrie. Während das Auge bisher nur zwischen hell und dunkel zweier an einander grenzenden Flächen zu unterscheiden hatte, ist dieser Unterschied jetzt auf die Differenz von Farben oder das Auftreten von bestimmten Figuren zurückgeführt. Der leitende Gedanke hierbei ist einfach folgender.

Zwei senkrecht auf einander polarisirte Strahlen von gleicher Intensität verhalten sich gegen ein Polariscop wie gewöhnliches Licht, d. h. man sieht weder Farben noch Figuren. Diese treten jedoch hervor, sobald der eine oder andere der beiden Strahlen geschwächt wird, so dass die vollständigste Homogenität im Gesichtsfelde des Polariscops das Kennzeichen für die Gleichheit der verglichenen Strahlen ist.

Als Prototyp der hierher gehörigen Photometer kann das von *Babinet*[2]) zuerst nach diesem Princip construirte angeführt werden, weshalb wir eine kurze Beschreibung desselben hier folgen lassen.

Eine Röhre läuft in zwei Schenkel aus, von denen der eine die Verlängerung der Röhre bildet, während der andere mit dieser einen Winkel von 70° einschliesst. Beide sind durch matt geschliffene Glasplatten geschlossen. Am

---

[1]) Abgesehen von der Anwendung der Polarisation hat *Steinheil* ein Photometer nach denselben Principien construirt. Siehe dessen Elemente der Helligkeits-Messungen am Sternenhimmel.

[2]) *Babinet*, Note descriptive du photomêtre industriel. Comptes rendus XXXVII, 774—775.

Scheitel des Winkels wird die Röhre durch einen Satz Glasplatten getheilt, welcher den Winkel halbirt. Werden nun vor die beiden Röhrenenden Lichtquellen gesetzt, so tritt das Licht der einen Quelle in das gemeinsame Röhrenstück, nachdem es von dem Glassatz durchgelassen und senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirt ist, und das Licht der anderen Quelle nachdem es reflectirt und in der Einfallsebene polarisirt ist. Das gemeinschaftliche Röhrenstück ist durch ein *Soleil*'sches Polariscop geschlossen. So lange die beiden senkrecht zu einander polarisirten Lichtzüge ungleiche Intensität haben, sieht man dann vier complementäre Halbkreise. Die Farben verschwinden, wenn beide Lichtzüge dadurch gleiche Intensität erhalten, dass die eine Lichtquelle passend verschoben wird. Aus den Entfernungen schliesst man dann auf das Verhältniss ihrer Intensitäten.

Auf demselben Princip beruht das in neuester Zeit von *Wild* construirte Photometer.[1]) Es unterscheidet sich im Wesentlichen von dem beschriebenen dadurch, dass die Schwächung des einen der polarisirten Strahlenbündel durch ein um seine horizontale Axe drehbares System von Glasplatten bewirkt wird und an Stelle der Farbenänderungen im *Soleil*'schen Polariscop die Liniensysteme zweier gekreuzten Bergkrystallplatten als Merkmal für die Intensitätsdifferenzen der verglichenen Strahlen dienen.

Vergleichen wir nun die nach diesem Principe construirten Photometer rücksichtlich ihrer Leistungsfähigkeit mit den vorher angeführten, so ist zunächst klar, dass man es auch hier mit der Vergleichung von nah an einander grenzenden Flächen zu thun hat, welche sich jedoch nicht, wie früher, blos durch ihre verschiedene Intensität, sondern auch durch die Unterschiede ihrer Färbung dem Auge

---

[1]) Pogg. Ann. XCIX, 235.

bemerklich machen. Es muss demnach für unseren Zweck die Frage entschieden werden, *ob das Auge gegen die bei der Polarisation auftretenden Farbendifferenzen empfindlicher sei, als für die durch gleiche Schwächung des einen der beiden Strahlenbündel bewirkte Intensitätsdifferenz in einem der vorher angeführten Photometer.* — Nehmen wir des besseren Verständnisses wegen z. B. an, es sei die Intensität des einen der senkrecht auf einander polarisirten Strahlen um $^1/_{10}$ geringer als die des andern, so kommen bei den Photometern mit chromatischer Polarisation gewisse Farben im Gesichtsfelde des angewandten Polariscops zum Vorschein, während unter derselben Voraussetzung bei der zuerst erwähnten Klasse einfach nur die eine Hälfte des Gesichtsfeldes um $^1/_{10}$ heller beleuchtet als die andere erscheint. Es handelt sich darum, zu entscheiden, welchen Unterschied das Auge leichter wahrnimmt.

Für's Erste ist es eine bekannte und leicht zu beweisende Thatsache, dass die in Krystallplatten beobachteten Polarisationsfiguren bei homogenem Lichte weit schärfer und linienreicher als bei gemischtem zum Vorschein kommen, so dass man unbedingt zu der Annahme berechtigt ist, es könne die Empfindlichkeit eines auf diesem Principe beruhenden Photometers für gemischtes Licht nicht grösser als für homogenes sein.

Können wir daher für homogenes Licht ermitteln, in welchem Verhältniss die Empfindlichkeit der letzten Gattung von Photometern zu derjenigen der ersten steht, so wird bei der so eben gemachten Annahme das ermittelte Verhältniss zugleich auch als oberste Grenze der Empfindlichkeit für gemischtes Licht, d. h. für die auftretenden Farbendifferenzen gelten müssen.

Bevor wir jedoch dieses Verhältniss näher bestimmen können, müssen wir untersuchen, in welcher Abhängigkeit die Intensitätsverhältnisse der hellen und dunkeln Streifen

im Felde des Polariscops zu dem Helligkeitsverhältnisse der sie erzeugenden, senkrecht auf einander polarisirten Strahlen stehen, und zu diesem Zwecke die Entstehungsweise der Polarisationsfiguren bei homogenem Lichte etwas näher betrachten.

Bezeichnen wir mit I und I_1 die Intensitäten der z. B. beim *Wild*'schen Photometer einfallenden, senkrecht auf einander polarisirten Strahlen, so können wir uns diese einfallende Lichtmenge in zwei Theile zerlegt denken, von denen der eine aus polarisirtem, der andere aus unpolarisirtem Lichte besteht.

Ist I_1 grösser als I, so wird die Intensität des polarisirten Antheils durch $I_1 - I$, die des nichtpolarisirten durch $2\ I$ ausgedrückt sein.

Fällt nun ein Bündel unpolarisirter Lichtstrahlen von der Intensität $2\ I$ auf ein keilförmig geschliffenes Gypsplättchen, so zeigt dasselbe nach seinem Durchgange mit einem Analyseur, z. B. einem Nicol'schen Prisma betrachtet, keine Interferenzstreifen. Abgesehen von der Absorption im Innern dieser Medien wird indess durch das Nicol die Intensität des durchgegangenen Lichtes auf die Hälfte, also auf I reducirt.

Geht mit diesem unpolarisirten Licht noch polarisirtes Licht von der Intensität $I_1 - I$ durch das Gypsplättchen und den Analyseur, so entstehen auf dem durch das unpolarisirte Licht beleuchteten Grunde helle und dunkle Interferenzstreifen, von denen bei einer gewissen Lage des Gypsplättchens die ersteren durch das Auftreten, die letzteren durch das Verschwinden des gesammten polarisirten Lichtes erzeugt werden. Im ersten Fall verschwindet also die Differenz $I_1 - I$, im zweiten behält sie ihren Werth, so dass wir, wenn i die Intensität der dunkeln, i_1 die Intensität der hellen Streifen bezeichnet, wie sie sich auf dem hellen Grunde projiciren, Folgendes erhalten:

$$i = I \qquad i_1 = I + (I_1 - I) = I_1$$

also auch:

$$\frac{i}{i_1} = \frac{I}{I_1}$$

d. h. *es sind die Intensitäten der hellen und dunkeln Streifen denjenigen der sie erzeugenden Strahlen proportional resp. gleich.*[1])

Bei den Photometern mit achromatischer Polarisation muss rücksichtlich der verglichenen Flächen und der zu vergleichenden Strahlen, wie ohne weitere Betrachtung von selbst verständlich ist, genau dasselbe stattfinden, so dass wir jetzt als Ergebniss unserer bisherigen Untersuchung Folgendes feststellen können:

Alle bisher beschriebenen Photometer beruhen auf dem physiologischen Princip der Vergleichung. Setzt man die Berührung der zu vergleichenden Flächen als gleich vollkommen voraus und betrachtet ihre Anzahl, Form und Grösse für die Empfindlichkeit als unwesentlich, so muss die Leistungsfähigkeit aller Constructionen die gleiche sein.

C. Die Dauer des Lichteindruckes als photometrisches Princip

hat *Schafhäutl* angewandt, wobei er jedoch von der durchaus noch unerwiesenen Annahme ausgeht, dass die Intensität des Lichtes proportional sei dem Quadrat der Dauer des Lichteindrucks, welchen dasselbe nach einer momentanen Wirkung auf der Retina zurücklässt. In der unten citirten Abhandlung[2]) findet sich die vollständige Beschreibung des angewandten Apparats.

---

[1]) Wenn man, wie im vorliegenden Fall, die Absorptionen vernachlässigt.

[2]) *E. Schafhäutl*, Abbildung und Beschreibung des Universal-Vibrations-Photometers, Münch., Abh. VII, 465—497.

im Felde des Polariscops zu dem Helligkeitsverhältnisse der sie erzeugenden, senkrecht auf einander polarisirten Strahlen stehen, und zu diesem Zwecke die Entstehungsweise der Polarisationsfiguren bei homogenem Lichte etwas näher betrachten.

Bezeichnen wir mit I und I_1 die Intensitäten der z. B. beim *Wild*'schen Photometer einfallenden, senkrecht auf einander polarisirten Strahlen, so können wir uns diese einfallende Lichtmenge in zwei Theile zerlegt denken, von denen der eine aus polarisirtem, der andere aus unpolarisirtem Lichte besteht.

Ist I_1 grösser als I, so wird die Intensität des polarisirten Antheils durch $I_1 - I$, die des nichtpolarisirten durch $2\ I$ ausgedrückt sein.

Fällt nun ein Bündel unpolarisirter Lichtstrahlen von der Intensität $2\ I$ auf ein keilförmig geschliffenes Gypsplättchen, so zeigt dasselbe nach seinem Durchgange mit einem Analyseur, z. B. einem Nicol'schen Prisma betrachtet, keine Interferenzstreifen. Abgesehen von der Absorption im Innern dieser Medien wird indess durch das Nicol die Intensität des durchgegangenen Lichtes auf die Hälfte, also auf I reducirt.

Geht mit diesem unpolarisirten Licht noch polarisirtes Licht von der Intensität $I_1 - I$ durch das Gypsplättchen und den Analyseur, so entstehen auf dem durch das unpolarisirte Licht beleuchteten Grunde helle und dunkle Interferenzstreifen, von denen bei einer gewissen Lage des Gypsplättchens die ersteren durch das Auftreten, die letzteren durch das Verschwinden des gesammten polarisirten Lichtes erzeugt werden. Im ersten Fall verschwindet also die Differenz $I_1 - I$, im zweiten behält sie ihren Werth, so dass wir, wenn i die Intensität der dunkeln, i_1 die Intensität der hellen Streifen bezeichnet, wie sie sich auf dem hellen Grunde projiciren, Folgendes erhalten:

$$i = I \qquad i_1 = I + (I_1 - I) = I_1$$

also auch:

$$\frac{i}{i_1} = \frac{I}{I_1}$$

d. h. *es sind die Intensitäten der hellen und dunkeln Streifen denjenigen der sie erzeugenden Strahlen proportional resp. gleich.*[1])

Bei den Photometern mit achromatischer Polarisation muss rücksichtlich der verglichenen Flächen und der zu vergleichenden Strahlen, wie ohne weitere Betrachtung von selbst verständlich ist, genau dasselbe stattfinden, so dass wir jetzt als Ergebniss unserer bisherigen Untersuchung Folgendes feststellen können:

Alle bisher beschriebenen Photometer beruhen auf dem physiologischen Princip der Vergleichung. Setzt man die Berührung der zu vergleichenden Flächen als gleich vollkommen voraus und betrachtet ihre Anzahl, Form und Grösse für die Empfindlichkeit als unwesentlich, so muss die Leistungsfähigkeit aller Constructionen die gleiche sein.

C. Die Dauer des Lichteindruckes als photometrisches Princip

hat *Schafhäutl* angewandt, wobei er jedoch von der durchaus noch unerwiesenen Annahme ausgeht, dass die Intensität des Lichtes proportional sei dem Quadrat der Dauer des Lichteindrucks, welchen dasselbe nach einer momentanen Wirkung auf der Retina zurücklässt. In der unten citirten Abhandlung[2]) findet sich die vollständige Beschreibung des angewandten Apparats.

[1]) Wenn man, wie im vorliegenden Fall, die Absorptionen vernachlässigt.

[2]) *E. Schafhäutl*, Abbildung und Beschreibung des Universal-Vibrations-Photometers, Münch., Abh. VII, 465—497.

II.

Ueber das Intensitätsverhältniss verschiedenfarbiger Strahlen.

Mit Ausnahme des zuletzt angeführten sind alle bisher beschriebenen Photometer streng genommen nur für Strahlen von vollkommen gleicher Farbe anwendbar und es kann in dieser Hinsicht als ein Vorzug der Photometer mit chromatischer Polarisation betrachtet werden, dass bei ihnen kleine Farbendifferenzen nicht in demselben Grade störend einwirken, als bei der directen Vergleichung verschieden stark beleuchteter Flächen.

Es fragt sich nun, ob und in wie weit es überhaupt möglich sei, das Intensitätsverhältniss verschiedener Farben zu bestimmen.

Wir müssen hierbei zunächst einen Unterschied zwischen der *absoluten* und *scheinbaren Intensität* eines Lichtstrahles feststellen. Die absolute Intensität wird nach den Principien der Undulationstheorie die lebendige Kraft eines schwingenden Aethermolecüles sein und daher sowohl von der Amplitude als auch von der Oscillationsdauer (Farbe) abhängen. Die scheinbare Intensität bezeichnet die Stärke des subjectiven Eindrucks, welchen ein Lichtstrahl auf unsere Netzhaut hervorbringt, und hängt daher von der besonderen Beschaffenheit und Reizbarkeit der letzteren ab. Da sich hiernach zwei gleichgefärbte Strahlen nur durch die Verschiedenheit ihrer absoluten Intensität unterscheiden können, so schliessen wir mit Recht von der Gleichheit des physiologischen Eindrucks auf die Gleichheit der absoluten Intensität der verglichenen Strahlen.

Bei verschiedenen Farben kann dagegen nur die Stärke ihres physiologischen Eindrucks, nicht ihre absolute Intensität verglichen werden, da die Abhängigkeit des ersteren von der letzteren unbekannt ist.

Als Resultat dieser Betrachtungen ergiebt sich also Folgendes:

1) Die absoluten Intensitäten zweier verschieden gefärbter Strahlen sind vollkommen bestimmte und theoretisch vergleichbare Grössen.[1])

2) Physiologisch sind nur die absoluten Intensitäten vollkommen gleich gefärbter Strahlen genau vergleichbar.

Mit der Bestimmung des scheinbaren Intensitätsverhältnisses hat sich schon *Lambert*[2]) beschäftigt. Er beschränkt sich darauf, mittelst prismatischer Zerlegung zweier verschieden gefärbter Strahlen die gleich gefärbten Theile der so erhaltenen Spectra zu vergleichen. (Siehe l. c. Exp. XXXV et XXXVI.)

Später versuchte *Fraunhofer*[3]) die relativen Helligkeiten der verschiedenen Theile des Spectrums zu bestimmen und bediente sich hiezu eines Apparates, welcher mit dem von mir construirten Photometer, abgesehen von der Polarisation, im Wesentlichen übereinstimmt.

Er erleuchtete die eine Hälfte des Gesichtsfeldes durch einen unter 45^0 gegen die Axe des Instruments geneigten Metallspiegel, von dem das Licht einer seitlich aufgestell-

---

[1]) In meiner früheren Arbeit habe ich unter der Voraussetzung, dass die Gesammtlichtentwickelung eines galvanisch glühenden Platindrahtes eine bekannte Function der Stromstärke sei, das absolute Intensitätsverhältniss von rothen und grünen Strahlen nach der dort beschriebenen Methode zu bestimmen versucht. Da sich jedoch aus den im Folgenden mitgetheilten Versuchen über die galvanische Lichtentwickelung ergibt, dass die früheren Resultate nur unter ganz zufälligen Bedingungen richtig sind, so erledigen sich hiedurch zugleich die dort über diesen Punkt angestellten Betrachtungen.

[2]) *Lambert*, Photometria Pars VII, Cap. I, § 1168.

[3]) Gilbert's Annalen 1817, Bd. 56, p. 297.

ten Lampe reflectirt wurde. Durch Entfernen und Nähern der letztern konnte die Intensität des reflectirten Lichtes nach Belieben variirt und bestimmt werden. Die andere Hälfte des Gesichtsfeldes wurde alsdann durch denjenigen Theil des Spectrums erleuchtet, dessen Intensität gemessen werden sollte.

Als Einheit wählte *Fraunhofer* bei diesen Bestimmungen die Helligkeit des Spectrums zwischen den Linien *D* und *E*. Obgleich nun die correspondirenden Zahlen von vier Versuchsreihen ziemlich stark von einander abweichen, so erhalten sie dennoch dadurch einen Werth, dass die Intensitätsunterschiede der einzelnen Stellen des Spectrums sehr bedeutend sind.

Bemerkenswerth hierbei ist der Umstand, dass die Grösse dieser Abweichungen um so bedeutender wird, je mehr sich die mit dem Lampenlicht verglichene Stelle des Spectrums von dem Raume zwischen *D* und *E* entfernt. Da die Farbe dieses Raumes (orange) wohl am meisten mit der des Lampenlichtes übereinstimmt, so würde hiernach die Unsicherheit in der Helligkeitsschätzung verschiedener Farben desto grösser sein, je weiter die verglichenen Farben im Spectrum von einander entfernt sind. Die oben erwähnten Abweichungen erreichen bei der Linie *H*, also in dem fast complementären Violett, ihr Maximum.

In neuerer Zeit hat *Arago* zur Vergleichung verschieden gefärbter Strahlen die Polarisation angewandt.[1])

Nach seinen Angaben lässt man das gefärbte Licht durch ein kleines Diaphragma gehen, polarisirt es durch ein *Nicol*'sches Prisma und betrachtet es dann durch eine

[1]) *Arago*, Méthode pour comparer entre elles des sources de lumière différemment colorées. Cosmos II, 555.

Vgl. auch Comptes rendus XX, 1704. Recherches sur la photométrie chromatique.

doppelt brechende Loupe. Bei der Drehung der letzteren wird eins der beiden Bilder verschwinden, und zwar muss der Winkel, welchen hierbei die Hauptschnitte der beiden Prismen mit einander bilden, sich um so mehr einem rechten nähern, je intensiver die Lichtquelle ist.

Obgleich diese Methode an den gleich im Eingange unserer Betrachtungen über die photometrischen Methoden erwähnten Mängeln leidet, so ist sie dennoch in Rücksicht auf die Schwierigkeit des Gegenstandes ohne Zweifel die einfachste. Freilich wird hierbei die Empfindlichkeit der Netzhaut für alle Farben als gleich vorausgesetzt, eine Annahme, zu der man jedoch nach den Beobachtungen von *Dove* [1]) nicht ganz berechtigt ist.

III.

Ueber das zu den vorliegenden Untersuchungen angewandte Photometer.

Es mag mir gestattet sein, aus dem mehrfach erwähnten Aufsatze hier das Wesentlichste über die Construction des im Folgenden benutzten Photometers anzuführen. Wir wollen zuerst kurz die einfachste Einrichtung desselben betrachten, welche dazu bestimmt ist, die zu vergleichenden Strahlen nach einander und indirect auf eine constante Lichtquelle bezogen zu vergleichen, um alsdann zur ausführlichen Beschreibung einer Construction für gleichzeitige und directe Messungen überzugehen.

A. Construction für indirecte Messungen.

Diese Construction ist, abgesehen von ihrer grösseren Einfachheit, in allen denjenigen Fällen der weiter unten

---

1) Pogg. Ann. LXXXV, 397—408.

beschriebenen vorzuziehen, in welchen die zu vergleichenden Lichtmengen von sehr geringer Intensität sind und somit im Photometer selber möglichst wenig abgeschwächt werden dürfen. Die Einrichtung des Apparats ist kurz folgende:

In einer horizontalen Röhre ist senkrecht zur Axe derselben ein geschwärzter Polarisationsspiegel angebracht, so dass die scharfe Kante[1]) desselben die Axe der Röhre senkrecht durchschneidet und hierdurch das mit einem Nicol versehene Ocular des Instruments ein in zwei Hälften getheiltes Gesichtsfeld erblicken lässt (Taf. I, Fig. 1 a), in welchem die eine Hälfte durch polarisirtes, die andere dagegen durch gewöhnliches, in die vordere Oeffnung gelangtes Licht erleuchtet wird. Die seitliche sowohl als die vordere Oeffnung war durch eine matt geschliffene Glasplatte verschlossen.

Durch Drehen des Nicols konnte man beide Hälften gleich beleuchtet erscheinen lassen, so dass, wegen der unmittelbaren Berührung dieser Flächen, das Auge momentan eine vollkommen homogen[2]) beleuchtete Scheibe wahrnahm. Die Stellung des Nicols, bei der dies stattfand, wurde an einem getheilten Kreise abgelesen und die quadrirten Sinus der hierbei beobachteten Winkel gaben unmittelbar das Mass für die Intensität der verglichenen Lichtquellen.

Was die Form und Anzahl der verglichenen Flächen betrifft, so suchte ich durch folgende Einrichtung des Po-

---

[1]) Ueber die hierbei zu beobachtende Vorsicht siehe Pogg. Annal. Bd. C, pag. 385 ff.

[2]) Zur Erreichung einer vollkommenen Gleichförmigkeit der beiden Flächen ist die Anwendung einer Linse am Ocular durchaus nothwendig, indem hierdurch die nicht in der Brennweite befindlichen Bilder der matten Glasplatten alle Ungleichheiten verlieren, und dadurch bei der Vergleichung die punktirten Flächen vermieden werden.

larisationsspiegels die Empfindlichkeit des Apparats zu erhöhen. Es wurde ein möglichst dünnes Deckblättchen für mikroskopische Objecte behutsam mit einem Diamant zerschnitten und dann die beiden Hälften auf einer in der Mitte durchbohrten Metallplatte von der Grösse des Polarisationsspiegels so befestigt, dass die Schnittkanten der beiden Hälften bis auf eine Entfernung von höchstens 0,5^{mm} gegenüber standen und der Zwischenraum eine schmale, scharf begrenzte Linie bildete. Die so zubereitete Platte wurde nun, nachdem die beiden Hälften des Deckblättchens auf der einen Seite mit Tusch geschwärzt waren, an Stelle des Polarisationsspiegels am Photometer befestigt, so dass das Gesichtsfeld jetzt ein Ansehen bekam wie in Taf. I, Fig. 1 b, wobei der Spalt durch das in die Hauptaxe reflectirte Licht erleuchtet wird, während der übrige Theil des Feldes von dem hier getheilten Polarisationsspiegel sein Licht empfängt.

Der Verlauf der Erscheinung bei Drehung des Nicols ist leicht ersichtlich. Es wird auch hier ein Punkt eintreten müssen, wo das Feld vollkommen homogen ist, während bei fortgesetzter Drehung nach der einen oder anderen Seite entweder eine dunkle oder helle Linie im Gesichtsfelde erscheint.

Um jedoch bei dieser Einrichtung eine möglichst unmittelbare Berührung der zu vergleichenden Flächen zu erzielen, ist es nothwendig, dass der Gesichtswinkel, welchen die Dicke des Spaltes im Auge des Beobachters macht, ein möglichst kleiner sei, um nicht durch die Seitenansichten der Schnittflächen das Verschwinden der verglichenen Objecte zu verhindern.

Dieser Anforderung kann auf doppelte Weise genügt werden, indem man erstens den Spalt sehr eng macht und zweitens die Entfernung des Auges vom Spiegel möglichst gross wählt. Letzteres konnte bei dem mir zu Gebote ste-

henden Apparate nicht leicht ohne bedeutende Veränderung desselben erreicht werden, weshalb ich, nach einigen Versuchen mit diesem so veränderten Spiegel, bei der früheren Anordnung des Polarisationsspiegels blieb.

B. Construction für directe Messungen.

Sowohl bei der Bestimmung von Absorptionen als auch bei Vergleichung zweier selbstständigen Lichtquellen kann es zuweilen wünschenswerth erscheinen, gleichzeitige und directe Messungen anzustellen, wie dies bei dem *Wild*'schen und ähnlichen Photometern der Fall ist.

In der That hatte nun mein Apparat, bevor derselbe seine jetzige Gestalt erlangte, vermittelst eines zweiten Spiegels eine solche Einrichtung, dass man durch unmittelbare Vergleichung das Intensitätsverhältniss zweier Lichtquellen direct bestimmen konnte. Da jedoch die Absorption bei der Reflection des Lichts von einem geschwärzten Polarisationsspiegel eine sehr bedeutende ist, so sah ich mich bei den Versuchen über die Lichtentwickelung in galvanisch glühenden Platindrähten aus Mangel an hinreichender Beleuchtung dazu genöthigt, dem Apparate seine jetzige Gestalt zu geben. Die frühere Einrichtung war folgende.

Figur 2, Taf. I zeigt den Längsdurchschnitt des Apparats von oben gesehen. Er misst in seiner grössten Ausdehnung etwa 3 Decimeter.

Seitlich bei *A* und *B* sind Röhrenstückchen eingesetzt, die an ihren den Spiegeln *a* und *b* zugekehrten Seiten durch matte Glasplatten verschlossen sind. Der Spiegel *a* ist auf einem Metallstücke *H*, welches senkrecht auf dem Boden der drehbaren Kapsel *IK* befestigt ist, so angebracht, dass seine spiegelnde Fläche, die in der Figur nach unten geneigt ist, mit der Hauptaxe *OE* den Polarisationswinkel für Glas, mit der Nebenaxe *Aa* einen Winkel von 45° bildet. Bei *b* befindet sich eine geschwärzte Messingscheibe mit

einem quadratischen Ausschnitt in der Mitte, welcher zur Hälfte mit einem auf der Rückseite geschwärzten Deckblättchen beklebt ist, so dass das Gesichtsfeld durch *O* betrachtet wie Figur 3 b aussieht. Im Uebrigen ist diese Messingscheibe, wie der Spiegel *a*, auf einem Metallstückchen so befestigt, dass sie mit der Hauptaxe den Polarisationswinkel, mit der zweiten Nebenaxe *Bb* ebenfalls einen Winkel von 45^0 macht, so dass also beide Spiegel mit einander bezüglich der Nebenaxen einen Winkel von 90^0 bilden. Hierdurch ist nun die gegenseitig rechtwinklige Polarisation der von *a* und *b* reflectirten Strahlen bedingt, und ein in *O* befindliches Auge wird je nach der Stellung des Nicols beide Spiegel ungleich oder ein vollkommen homogen erleuchtetes Quadrat sehen. Bei MM_1 ist das Instrument auf einem gabelförmig auslaufenden Stativ befestigt, welches eine horizontale Drehung der Röhre zulässt und mittelst einer Schraube in einer beliebigen Stellung fixirt werden kann, wie dies aus Fig. 3 a, welche die Vorderansicht des Apparats zeigt, ersichtlich ist.

Aus der Beschaffenheit dieser Einrichtung ergeben sich für den Gebrauch des Instruments gewisse Rectificationen und Vereinfachungen, auf welche hier näher einzugehen der Raum nicht gestattet.

IV.
Ueber die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Photometers.

In meiner früheren Arbeit hatte ich nur gelegentlich von den dort angestellten Beobachtungen auf die Leistungsfähigkeit des angewandten Apparats hingedeutet. Da dieselbe für meine damaligen Zwecke vollkommen ausreichend war, so wurde ich erst später in Absicht anderer Versuche zu einer genaueren Prüfung der Empfindlichkeit meines Ap-

parates veranlasst und theile hier die Methode und Resultate dieser Untersuchung mit.

Nach Entfernung der matten Glasplatte aus der Hauptaxe des Instruments wurde demselben in einem Abstande von circa 2 Fussen ein mit weissem Papier beklebter Schirm gegenüber gestellt, welcher ebenso wie die seitliche Oeffnung des Photometers von ein und derselben Gaslampe mit *Argand*'schem Brenner erleuchtet wurde. Es kam daher sowohl das seitlich auf den Polarisationsspiegel geworfene als auch das von dem Schirm in die Axe des Apparats reflectirte Licht von derselben Lichtquelle, so dass allfällige Intensitätsschwankungen sich gegenseitig im Gesichtsfelde compensiren mussten. Man überzeugte sich durch willkürliche Veränderungen der Flamme, dass die angewandte Methode vollkommen ihrem Zwecke entsprach, und dass nur erst bei sehr grossen Aenderungen Unterschiede im Photometer bemerklich wurden. Auch diese Fehlerquelle wurde durch eine am Cylinder angebrachte Marke beseitigt, bis zu welcher die Flammenspitze stets vor der Beobachtung eingestellt wurde.

Nach diesen Vorbereitungen versuchte ich mehrere Male hinter einander, in Zwischenräumen von 3 bis 4 Minuten, den Neutralisationswinkel (φ) einzustellen und erhielt folgende Reihe für das beobachtete Intensitätsverhältniss der beiden Hälften des Gesichtsfeldes, wobei das vom Spiegel reflectirte Licht (I_1) als Einheit genommen ist.

Nummer der Beobachtung	φ	$\frac{I}{I_1}$
1.	61° 10′	0,7674
2.	61° 5′	0,7662
3.	61° 15′	0,7686
4.	61° 10′	0,7674
5.	61° 15′	0,7686
6.	61° 10′	0,7674

Da hiernach die grösste Abweichung der verglichenen Lichtmengen nur circa $\frac{1}{384}$ beträgt, so konnte bei *einmaliger* Einstellung kein grösserer Fehler als der angegebene begangen werden.

V.

Ueber die Absorption des Lichts in Flüssigkeiten.

Es folgen hier die Bestimmungen einiger Absorptionscoefficienten in derselben Bedeutung, wie *Wild* diese Grösse definirt.[1]) Die Zahlen sind Mittel aus vier Beobachtungen und wurden bei verschiedenen Stellungen der Lampe gefunden, so dass der ursprüngliche Neutralisationswinkel vor Einschaltung der Flüssigkeit ein verschiedener war, und demnach je vier Beobachtungen in einem anderen Theile des Quadranten stattfinden mussten. Es war auf diese Weise jede Selbsttäuschung bei den Winkelablesungen unmöglich gemacht, und es kann somit die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlenwerthe als ein Beleg für die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit des Photometers angesehen werden.

Stell. d. Lampe.	Dest. Wasser.	$ZnO \cdot SO_3$ conc. Lösung.
1	a = 0,9897	a = 0,9847
2	a = 0,9889	a = 0,9845
Mittel	a = 0,9893	a = 0,9846

Obschon der hier gefundene Absorptionscoefficient des Wassers recht gut mit dem von *Wild* ermittelten (a = 0,98835 für „mittelfeines“ Filtrirpapier) übereinstimmt, so kann man diesen Zahlen dennoch keinen absoluten Werth beilegen, indem der Einfluss des angewandten Filtrirpapiers ein zu störender ist. Ich wandte bei meinen Versuchen gewöhn-

---

[1]) Pogg. Annal. XCIX, 264.

liches Filtrirpapier an, und liess, um mich wenigstens einigermassen von dem erwähnten Uebelstande unabhängig zu machen, die gefüllten Glasröhren vor dem Versuche mehrere Stunden hindurch ruhig stehen, wobei sich alsdann die in der Flüssigkeit noch vorhandenen Staubtheilchen und sonstigen Verunreinigungen, die specifisch schwerer als die Lösung sind und durch Filtration nicht ganz daraus entfernt werden können, auf dem Boden absetzen.

Nachdem ich mich auf diese Weise von der Brauchbarkeit meines Photometers überzeugt hatte, versuchte ich in ähnlicher Weise die Absorptionscoefficienten verschieden concentrirter Lösungen ein und desselben Salzes für dieselbe Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht zu bestimmen.

Hierbei stellte sich jedoch gleich Anfangs eine Schwierigkeit in den Weg, indem bei hinreichender Länge der Flüssigkeitsschicht, selbst von denjenigen Salzen, welche man gewöhnlich zu den farblosen rechnet, dennoch nicht alle Strahlen des Spectrums in gleichem Verhältniss absorbirt werden, so dass es unmöglich war, durch Drehen des Nicols das Gesichtsfeld im Photometer homogen zu machen. Um dieses Hinderniss zu beseitigen, bereitete ich aus den schwefelsauren Salzen des Nickels, Kobalts und Kupfers ein Gemenge, welches in Wasser gelöst je nach der Concentration eine mehr oder weniger dunkelgraue aber durchweg klare Lösung bildete, welche dem beabsichtigten Zwecke vollkommen entsprach und bei verschiedenen Dicken der durchstrahlten Schicht im Photometer keine Farbenänderungen zeigte.

Man wird im Allgemeinen zu der Annahme berechtigt sein, dass das Absorptionsgesetz, welches sich für diese Salzmischung ergiebt, auch für solche gelte, welche nicht die Eigenschaft haben, alle Farben des Spectrums bei gesteigerter Concentration in gleichem Verhältniss zu absor-

biren, d. h. auch für die farbigen, vorausgesetzt, dass man hierbei die absolute Intensität versteht, insofern dieselbe auch von der Oscillationsgeschwindigkeit bedingt wird.

In der folgenden Tabelle sind unter *I* die verschieden concentrirten Lösungen aufgeführt, wobei die unter *L* stehenden Zahlen gleiche Raumtheile einer bestimmten Originallösung bezeichnen, während die unter *W* stehenden die Quantität des beigemengten Wassers angeben. Die Lösungen wurden titrirt und in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt. Die zweite Columne giebt die beobachteten Neutralisationswinkel an, und die dritte enthält das hieraus berechnete Intensitätsverhältniss des durch die Lösung gegangenen Lichtes zu dem vom Polarisationsspiegel constant reflectirten, so dass die Quotienten *Q* (vierte Spalte) je zweier auf einander folgender Werthe das Verhältniss der durchgegangenen Lichtmengen angeben.

Nro. der Beob.	*I* *L*	*W*	*II* φ	*III* $Sin^2\varphi$	*IV* *Q*	*V* *Abweich. v. Mittel.*
1.	1	9	59° 0′	0,7347	1,095	—0,005
2.	2	8	55° 0′	0,6710	1,107	+0,007
3.	3	7	51° 5′	0,6057	1,091	—0,009
4.	4	6	48° 10′	0,5553	1,108	+0,008
5.	5	5	44° 55′	0,4986	Mittel 1,102	

Aus der ersten Spalte ist ersichtlich, dass die Gesammtmenge der angewandten Lösung immer dieselbe blieb und die Concentration bei jeder folgenden um einen Raumtheil stieg, so dass die Menge der in demselben Raum vertheilten Salzatome stets um dieselbe Quantität zunimmt. Aus der Uebereinstimmung der Quotienten in der vierten Reihe folgt, dass die Absorptionscoefficienten bei verschieden concentrirten Salzlösungen in geometrischer Progression wachsen, wenn die gelösten Salzmengen in arithmeti-

um den Einfluss des durch diese Drähte gehenden Stromes auf das Galvanometer zu compensiren, dergestalt, dass je zwei zunächst liegende parallele Drahtlängen von entgegengesetzten Strömen durchflossen wurden. Dies konnte auf folgende Weise erreicht werden. Fig. 5 stellt einen Theil des Rheostaten dar. Der bei *a* und *b* isolirt befestigte Draht geht zur Batterie. Bei *c* und *e* ist ein zweiter Draht befestigt, welcher jedoch von *c* über *d* bis *e* ununterbrochen fortläuft und durch die Verbindung *v*, welche auf und ab geschoben werden kann, mit dem ersten Draht *a b* im Zusammenhang steht. In derselben Weise sind, wie aus der Figur ersichtlich ist, alle folgenden Drähte befestigt und verbunden, so dass, wenn sämmtliche Verbindungen v, v_1, v_2 etc. die oberen Theile der Drähte vereinigen, der Strom genöthigt ist, die ganze Länge des aufgespannten Drahtes zu durchfliessen, während er bei herabgeschobenen Verbindungen nur einen verhältnissmässig sehr kleinen Weg zu durchlaufen hat, der von den Dimensionen des Apparates abhängig ist und bei den Messungen mit in Rechnung gebracht wurde.

Die Verbindungen der Drähte bestanden aus zwei starken Kupferblechen (s. Fig. 6), die in der Mitte durch eine Schraube *S* angezogen und gelüftet werden konnten. Durch sorgfältiges Abreiben mit Smirgelpapier wurden die Oberflächen der sich berührenden Metallflächen stets blank gehalten.

Für die feineren Platindrähte war aber eine Länge von 465 Fuss des besagten Kupferdrahtes noch nicht ausreichend, so dass noch 158 Fuss des angegebenen versilberten Kupferdrahtes aufgespannt werden mussten. Als Verbindungen wurden bei diesem dünneren Draht sehr vortheilhaft die von *Nörrenberg* angegebenen benutzt.[1]) Die

[1]) *Müller's* Fortschritte der Physik p. 254.

Art dieser Verbindung ist unmittelbar aus der Zeichnung (Fig. 7) ersichtlich.

Dieser bedeutend dünnere Draht konnte trotz der Eingangs erwähnten Fehlerquellen ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit angewandt werden, da die zum Glühen der dünneren Drähte erforderlichen Ströme bedeutend schwächer als die bei den starken sind und ausserdem durch besondere Versuche ermittelt worden war, dass der Leitungswiderstand dieses dünnen Drahtes innerhalb der bei den Untersuchungen vorkommenden Stromschwankungen constant bleibt und sich zu demjenigen einer gleichen Länge des starken wie 10,2 zu 1 verhält. Diese Zahl wurde als Mittel aus fünf gut übereinstimmenden Beobachtungen berechnet, so dass man also die vom dünnen Draht eingeschalteten Längen mit 10,2 zu multipliciren hat, um sie in Längen des dicken Drahtes auszudrücken.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, wurden je 10 Fuss des starken Drahtes als Einheit angenommen und die Zehntel nach dem Stande der betreffenden Verbindung an der seitlich auf dem Rahmen des Rheostaten angebrachten Theilung geschätzt. Da es bei den folgenden Beobachtungen nur auf Verhältnisse der Widerstände ankommt, so ist natürlich die zu Grunde gelegte Einheit gleichgültig.

Beide Seiten des Holzrahmens waren auf diese Weise mit Draht überspannt, dessen Länge einem Gesammtwiderstande von 2076,6 Fuss eines $1{,}3^{mm}$ dicken Kupferdrahtes entsprach. Dieser Rheostat war, bevor er zu Widerstandsbestimmungen benutzt wurde, in allen seinen Theilen geprüft worden und hatten sich hiebei gleiche Drahtlängen, gleichgültig an welcher Stelle des Rheostaten sie eingeschaltet wurden, stets auch von gleichem Widerstande erwiesen.

2. Befestigung der glühenden Drähte.

Da bei den folgenden Versuchen der Einfluss der Drahtdicke auf die Lichtentwickelung berücksichtigt werden soll, so müssen gleichzeitig zwei Drähte aufgenommen werden. Zu diesem Zwecke ist die hölzerne, im Innern weisse Kapsel *A* (Fig. 8) von circa 80^{mm} Durchmesser an zwei gegenüberliegenden Stellen *C* und *D* kreisförmig durchbrochen. Bei *C* kann ein Metallcylinder *E* eingeschoben werden, der Fig. 9, Taf. II besonders dargestellt ist. An seiner unteren Seite bei *F* ist derselbe durch einen Aufsatz verschliessbar, der in der Mitte eine doppelt geschlitzte Klemmschraube *a* von der in der Zeichnung angegebenen Form trägt. Seitlich ist durch einen angelötheten Kupferstreifen *G* der Quecksilbernapf *Q* mit dem Aufsatze *F* metallisch verbunden. Der Oeffnung *C* (Fig. 8) gegenüber sind bei *D* zwei Kupferstreifen *M* und *N* auf die Kapsel *A* geschraubt, welche durch einen isolirenden und zu diesem Zwecke lackirten Pappstreifen von einander getrennt sind. Bei *b, f* und *c, g* sind Gefässe zur Aufnahme von Quecksilber angebracht, von denen die ersteren auf der der Oeffnung *C* zugewendeten Seite ein jedes eine feine Oeffnung zur Aufnahme der bei *a* eingeschraubten Platindrähte besitzt, welche auf diese Weise sowohl mit dem Einsatz *E* als auch mit den Quecksilbernäpfen *c* und *g* in leitender Verbindung stehen.

Die Quecksilbergefässe waren im Innern sorgfältig amalgamirt, so dass bei horizontaler Lage der Drähte durch Adhäsion das zur Leitung erforderliche Quecksilber in den Gefässen blieb.

Wie die Drähte in Spannung gehalten wurden, zeigt Fig. 10, welche die Kapsel *A* von oben gesehen darstellt. Der durch das Quecksilbergefäss *b* kommende Platindraht ist bei *l* an einen seidenen Faden geknüpft, welcher durch eine Metallfeder in der durch die Zeichnung dargestellten

Weise angespannt wurde. Die Grösse der Spannung konnte je nach der Dicke des glühenden Drahtes durch vorsichtiges Biegen der Metallfeder beliebig vermindert oder gesteigert werden, so jedoch, dass der Draht eben nur noch eine gerade Linie bildete und nicht durch sein eigenes Gewicht gekrümmt wurde.

Aus der bisherigen Beschreibung ist ersichtlich, dass man beliebig den einen oder anderen Draht in's Glühen versetzen kann, je nachdem der Zuleitungsdraht mit dem unteren oder oberen Quecksilbergefäss in Verbindung gesetzt wird.

3. Beseitigung einiger Fehlerquellen.

Die Lage der Drähte beim Glühen muss durchaus horizontal sein, indem bei vertikaler Stellung wegen des von den unteren nach den oberen Theilen des Drahtes aufsteigenden warmen Luftstromes die letzteren in Folge der geringeren Abkühlung stets stärker als die unteren Theile glühen, was bei Drähten von den angewandten Dimensionen schon sehr auffällig war. Dieser Umstand, welcher natürlich den Vorgang bei der Lichtentwickelung bedeutend compliciren musste, wurde durch die horizontale Stellung der Drähte vollkommen beseitigt.

Die abkühlende Wirkung der Electroden machte sich bei dieser Art der Befestigung der Drähte ebenfalls nur in sehr geringem Grade bemerkbar, so dass man sie mit blossem Auge nur auf verhältnissmässig sehr kurze Entfernungen von den Electroden aus verfolgen konnte. Diese schwächer glühenden Theile des Drahtes befanden sich aber einerseits innerhalb des Cylinders *E*, andrerseits im Innern der bei *D* angebrachten Oeffnung, so dass ihre Wirkung auf die Rückseite der Kapsel *A* bei der Leuchtkraft der übrigen Theile des Drahtes vernachlässigt werden konnte. Zur grösseren Vorsicht wurde aber dennoch durch ein Dia-

phragma von 15mm Oeffnung nur die Lichtentwickelung der mittleren Theile des Drahtes gemessen und auf diese Weise jeder störende Einfluss der Electroden auf die entwickelte Lichtmenge beseitigt.

Die Entfernung der parallel über einander ausgespannten Drähte betrug 1,5mm und es war nothwendig, durch Versuche zu ermitteln, ob die innerhalb dieser Grenze veränderte Lage des glühenden Drahtes von Veränderungen der auf die matte Glasplatte des Photometers gesandten Lichtmenge begleitet sei. Zu diesem Zwecke wurden zwei Drähte von gleichen Dicken eingespannt und dieselben bei gleicher Stromstärke abwechselnd in's Glühen versetzt. Es zeigte sich hierbei durchaus kein Unterschied, sondern die Lichtentwickelung war stets dieselbe, gleichgültig ob man den oberen oder unteren Draht zum Glühen brachte. Zu bemerken ist jedoch, dass bei allen diesen Messungen die vordere Glasplatte so weit wie möglich von den Drähten nach dem Innern des Photometers entfernt wurde, um den durch die veränderte Lage des glühenden Drahtes bedingten Unterschied in den Auffallswinkeln der ausgesandten Strahlen so klein wie möglich zu machen. Wie die Versuche ergaben, war dieselbe durchaus ohne Einfluss auf die Beobachtungen.

4. Die constante Lichtquelle.

Als constante Lichtquelle wurde eine Gasflamme angewandt, welche aus einer circa 3mm weiten Glasröhre ausströmte und durch eine circa 140mm weite Umhüllung von Blech gegen Luftschwankungen gesichert war. Durch Anwendung eines Cylinders von 20mm Weite und 270mm Höhe erhielt man eine vollkommen constante und unbewegliche Flamme, deren Spitze nach dem Vorgange *Bunsens* [1]) durch

[1]) Poggend. Annal. Bd. C, p. 481.

ein in 7 Fuss Entfernung aufgestelltes Fernrohr mit Fadenkreuz controllirt wurde. Da vermittelst eines Diaphragmas nur der hellste Theil der Flamme benutzt wurde, so waren selbst Schwankungen von 10—15^{mm} im Photometer nur schwer bemerkbar; dessenungeachtet hielt man die Flamme stets bis auf 5^{mm} genau eingestellt.

5. Das Galvanometer.

Die Ströme, welche unsere sogenannten constanten Ketten liefern, sind bekanntlich nur innerhalb gewisser Grenzen constant, zwischen denen sie grösseren und kleineren Schwankungen unterworfen sind. Da nun die absolute Grösse dieser Schwankungen mit der Zeit wächst, und es bei den weiter unten zu beschreibenden Versuchen darauf ankam, den Strom während einmaliger Unterbrechung auf derselben Intensität zu erhalten, so musste der Magnet nach Schliessung des Stromes so schnell wie möglich in seiner neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe gebracht werden, um die Intensität des Stromes bequem ablesen zu können.

Um dies zu erreichen, wandte ich ein Spiegelgalvanometer mit magnetisirtem Stahlspiegel an, welcher nach der von *Wiedemann* angegebenen Construction [1]) innerhalb einer starken massiven Kupferhülse an einem feinen Coconfaden aufgehängt war. Die Dämpfung war nach *möglichst starker Magnetisirung des Spiegels* so vollkommen, dass selbst nach den grössten Oscillationen, welche durch Oeffnen und Schliessen des Stroms erzeugt werden konnten, der Spiegel schon nach 5—6 Secunden völlig zur Ruhe kam. Dem Spiegel gegenüber war in den von *Nervander* angegebenen Dimensionen und Entfernungen ein Ring aus starkem Kupferdraht befestigt, dessen Enden noch circa 1 Fuss weit parallel fortgeführt waren und sich in Quecksilbernäpfen endigten.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, p. 497.

Der Abstand der Scale vom Spiegel betrug 1045^{mm}. Um den Ablenkungswinkel zu verkleinern, wurde durch eine Verbindung der beiden Quecksilbernäpfe des Galvanometers der Strom abgezweigt, so dass nur ungefähr der sechste Theil des angewandten Stromes den Ring der Tangentenbussole durchlief und die grösste Ablenkung des Spiegels nicht mehr als 10^0 30′ betrug.

6. Beschreibung der Versuche.

Um einen möglichst klaren Einblick in den Gang der einzelnen Beobachtungen zu erhalten, ist Fig. 11, Taf. II die Anordnung der Apparate schematisch dargestellt. *B* ist die galvanische Batterie, *R* ein Neusilber-Rheostat, um grössere Unterschiede in der Stromstärke zu bewirken. R_1 ist ein Rheostat nach *Neumann's* Construction mit Platindrähten und Quecksilberverbindung, um die kleinsten Variationen in der Stromstärke herstellen zu können, R_2 der oben beschriebene Rheostat zur Bestimmung des Widerstandes der glühenden Drähte. Der Leitungsdraht *q* geht direct von der Batterie in den Quecksilbernapf *g* des Galvanometers *T*, dessen Ablenkungen durch ein Fernrohr beobachtet werden können. Der Leitungsdraht *p* führt zu einem der hinteren Quecksilbergefässe der oben beschriebenen Kapsel, so dass der Strom, wenn *q* der positive Pol ist, folgenden Weg durch alle Theile des Apparats nimmt: von *q* über *g* durch den Kreis der Bussole ununterbrochen über *h* bis *v*; von *v* durch den Rheostat R_2, den er bei *S* verlässt; von hier durch den Rheostat R_1 über *c* hinaus durch den Rheostat *R* und endlich durch den Platindraht zwischen *a* und *b* nach *p*.

Wie man sieht, ist überall auf eine möglichst parallele Lage der beiden Leitungsdrähte Rücksicht genommen, um jede Einwirkung auf das Galvanometer zu vermeiden. Dass dieser Zweck erreicht war, zeigten einige Versuche mit Ausschaltung des Galvanometers.

Mit diesem Apparate wurden nun die Beobachtungen auf folgende Weise angestellt. Nachdem in der oben beschriebenen Weise die beiden ungleich starken Platindrähte eingespannt waren, wurde zunächst mit Ausschaltung des Rheostaten R_2 der Strom geschlossen, wodurch der betreffende Draht in's Glühen versetzt wurde. Das Gesichtsfeld des Photometers wurde nun zuerst mit einem rothen (Kupferoxydul), dann mit einem grünen (Chromoxyd) Glase beobachtet. Von der Complementarität dieser Gläser hatte man sich zuvor mit Hülfe des Spectrums überzeugt. Das rothe Glas löschte fast genau alle Strahlen vom Violett bis zur *Fraunhofer*'schen Linie *D* aus, während das grüne Glas diese und noch einen kleinen Theil mehr durchliess, so dass bei Uebereinanderlegung beider Gläser eine sehr intensive Lichtquelle noch roth erscheinen musste. Dessen ungeachtet konnten die beiden Gläser bei den photometrischen Messungen ohne Bedenken als vollkommen complementäre benutzt werden, indem beide über einander gelegt für die hierbei vorkommenden Lichtmengen vollständig undurchsichtig waren.

Die mit dem rothen Glase beobachteten Winkel wurden bei allen Drähten nach einander auf 10°, 15°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70° eingestellt und der Strom mittelst des Rheostaten R_1 so regulirt, dass beide Hälften des Gesichtsfeldes im Photometer gleich waren. Hierauf wurde bei derselben Stromstärke mit dem grünen Glase beobachtet, und da jetzt wegen der überwiegend rothen Strahlen des glühenden Platindrahtes beide Hälften ungleich waren, so musste durch Drehen des Nicols im Ocular die Gleichheit beider Theile wieder hergestellt werden. Nachdem der hierbei beobachtete Winkel notirt war, wurde der andere Draht in's Glühen versetzt und mittelst der Rheostaten *R* und R_1 die Stromstärke so regulirt, dass die Lichtentwickelung derjenigen beim ersten Drahte gleich war, d. h. dass

mit Vorsetzung des rothen Glases und Einstellung des Photometers auf denselben Winkel beide Theile des Gesichtsfeldes gleich waren. Bei der Beobachtung durch das grüne Glas musste die Gleichheit wie vorher durch Veränderung des Winkels am Oculare hergestellt werden. Es zeigte sich, dass dieser Winkel bei den angewandten Drahtdicken in beiden Fällen nahezu derselbe war, so dass in den folgenden Tabellen zur Bestimmung dieses Winkels das arithmetische Mittel aus sämmtlichen Beobachtungen genommen werden konnte.

Nachdem bei den acht verschiedenen Einstellungen des Photometers die Stromstärken bestimmt waren, welche erforderlich sind, in beiden Drähten dieselbe Lichtmenge zu entwickeln, wurden die Widerstände bei diesen Stromstärken bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde mittelst der Rheostaten R und R_1 der Strom auf die zuvor beobachteten Intensitäten genau eingestellt. Nachdem dies geschehen, wurde der betreffende Platindraht aus- und der Rheostat R_2 eingeschaltet. Entsprach nun der am Rheostaten eingeschaltete Widerstand demjenigen des Platindrahtes, so musste sich, unter Voraussetzung eines vollkommen constanten Stromes, das Galvanometer genau wieder auf die vorher beobachtete Ablenkung einstellen. Die Voraussetzung eines vollkommen constanten Stromes ist aber unzulässig, und da das Einstellen des Rheostaten R_2 nach Massgabe der eingeschalteten Drahtlängen einige Zeit in Anspruch nahm, so wurde das abwechselnde Einschalten des Platindrahtes und des Rheostaten so lange wiederholt, bis je zwei schnell auf einander folgende Beobachtungen bei eingeschaltetem Platindraht und Rheostaten dieselbe Ablenkung des Galvanometers ergaben.

Da mittelst Quecksilberverbindungen das Ein- und Ausschalten sehr schnell besorgt werden konnte und das Galvanometer, wie oben bemerkt, sich schon nach circa vier

Secunden einstellte, so konnte man während dieser kurzen Zeit die Stromschwankungen vernachlässigen und die am Rheostaten R_2 eingeschalteten Drahtlängen als Mass für den Widerstand des glühenden Platindrahtes betrachten. Wie man sieht, sind die Widerstandsbestimmungen sehr mühsam und zeitraubend, so dass in der That *eine* dieser Bestimmung durchschnittlich 15—20 Minuten in Anspruch nahm und die Hülfe eines zweiten Beobachters für die Ablesungen am Galvanometer durchaus erforderlich machten.

7. Ergebnisse der Beobachtungen.

Von den folgenden Beobachtungsreihen enthält Tab. I die am Photometer gemessenen Intensitäten der Lichtentwickelung. Unter ϱ sind die Winkel angegeben, wie sie noch vor der Schliessung des Stromes eingestellt wurden, so dass mit Hülfe des Rheostaten die Gleichheit des Gesichtsfeldes hergestellt werden musste. Unter χ sind diejenigen Winkel angegeben, wie sie bei derselben Stromstärke mit Anwendung des grünen Glases eingestellt werden mussten, um das Gesichtsfeld homogen zu machen. Unter $I\varrho$ und $I\chi$ findet man die aus den entsprechenden Winkeln berechneten Intensitäten, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die verschieden gefärbten Lichter auf besondere, ihrem Verhältniss nach unbekannte Einheiten bezogen sind, und daher zwischen $I\varrho$ und $I\chi$ in obiger Tabelle keine Relation zu suchen ist.

Die Tabellen II—V enthalten unter S die Stromstärke, unter R den Widerstand und unter W die aus R und S berechnete Wärmemenge,[1]) welche der Draht entwickelt. Die zu Grunde gelegten Einheiten sind willkürliche, da es hier nur auf Verhältnisse ankommt. Die Nummern der Beobachtung stimmen mit denen der Tabelle I überein, so dass

---

[1]) $W = S^2R$.

man aus der letzteren stets die Intensität der Lichtentwickelung für die einzelnen Nummern der Tabellen II—V ersehen kann. In der letzten Spalte einer jeden Tabelle ist das Verhältniss der Stromstärken angegeben, wie es zur Herstellung der gleichen Lichtentwickelung in den entsprechenden Drähten erforderlich war. Die Nummern der verglichenen Drähte sind mit römischen Ziffern angegeben und das Verhältniss ihrer Durchmesser ist einer jeden Tabelle unter *d* beigesetzt.

Durchmesser und Bezeichnung der angewandten Platindrähte.[1]

Nro.	*D*
I.	0,1785mm
II.	0,1661mm
III.	0,1466mm
IV.	0,1035mm
V.	0,0782mm

Tabelle I.

Nr. d. Beob.	ϱ	$I\varrho$	χ	$I\chi$
1.	10°	0,0301	5° 5′	0,0078
2.	15°	0,0670	7° 35′	0,0174
3.	20°	0,1170	11° 40′	0,0409
4.	30°	0,2500	16° 45′	0,0831
5.	40°	0,4132	23° 40′	0,1611
6.	50°	0,5868	29° 40′	0,2450
7.	60°	0,7500	35° 0′	0,3290
8.	70°	0,8830	41° 10′	0,4333

[1]) Die Durchmesser wurden aus der Länge, dem absoluten und specifischen Gewicht der Drähte bestimmt. Das specifische Gewicht des Platins wurde hierbei gleich 21,55 angenommen.

Tabelle II.

(Die mit * bezeichneten Werthe sind interpolirt.)

Nro. I. $d = 2,282$ Nro. V.

Nr. d. Beob.	S	R	W	S_1	R_1	W_1	$\frac{S}{S_1}$
1.	160,7	17,8	4597	61,7	138,3	5265	2,605
2.	163,5	18,8	5026	63,2	140,3	5604	2,587
3.	170,4	20,0	5807	65,2	146,4	6224	2,614
4.	175,9	20,7*	6405	67,2	155,0*	7000	2,618
5.	180,0	21,2	6869	68,7	161,5	7622	2,620
6.	183,6	21,6*	7308	70,1	167,0*	8207	2,619
7.	184,5	21,8*	7421	70,6	168,8*	8413	2,613
8.	186,3	22,0	7611	71,1	170,7	8629	2,616
						Mittel =	2,612

Tabelle III.

Nro. I. $d = 1,725$ Nro. IV.

Nr. d. Beob.	S	R	W	S_1	R_1	W_1	$\frac{S}{S_1}$
1.	153,8	19,0	4494	79,5	79,1	5000	1,934
2.	157,9	20,1	5011	81,5	81,1	5387	1,937
3.	162,5	20,5	5413	83,5	85,2	5948	1,945
4.	168,1	21,2*	5984	85,8	87,2*	6345	1,969
5.	172,7	21,8	6502	88,2	89,2	6947	1,962
6.	173,6	21,9*	6600	89,7	91,2*	7338	1,935
7.	175,0	22,1*	6768	90,2	91,8*	7469	1,940
8.	176,3	22,3	6908	90,7	92,4	7601	1,941
						Mittel =	1,945

Tabelle IV.

Nro. II. $d = 1{,}605$ Nro. IV.

Nr. d. Beob.	S	R	W	S_1	R_1	W_1	$\frac{S}{S_1}$
1.	146,0	21,0	4476	89,2	61,8	4917	1,637
2.	150,7	21,6	4905	90,7	63,8	5249	1,662
3.	153,8	22,5	5322	93,2	64,8	5629	1,650
4.	159,1	23,3*	5868	95,6	66,8*	6105	1,660
5.	162,1	23,8	6254	98,1	68,9	6631	1,652
6.	165,3	24,2*	6629	100,5	72,3*	7303	1,645
7.	167,6	24,6*	6910	101,4	73,7*	7578	1,653
8.	170,4	25,0	7259	102,4	75,0	7864	1,664
						Mittel =	1,653

Tabelle V.

Nro. II. $d = 1{,}139$ Nro. III.

Nr. d. Beob.	S	R	W	S_1	R_1	W_1	$\frac{S}{S_1}$
1.	149,8	20,7	4645	127,1	29,0	4685	1,179
2.	152,9	21,2	4956	131,8	30,8	5350	1,160
3.	157,4	22,6	5635	134,1	31,6	5683	1,178
4.	162,5	23,1*	6100	139,4	32,8*	6374	1,166
5.	168,1	23,8	6725	142,0	33,5	6755	1,184
6.	172,2	24,5*	7256	145,0	34,3*	7216	1,188
7.	173,6	24,7*	7444	146,0	34,6*	7375	1,189
8.	175,4	25,0	7691	147,3	35,0	7594	1,190
						Mittel =	1,179

Um die Abhängigkeit der Lichtentwickelung von der entwickelten Wärmemenge leichter übersehen zu können, ist auf Taf. III diese Function graphisch dargestellt. Die Wärmemengen sind als Abscissen, die entsprechenden Intensitäten des rothen und grünen Lichtes als Ordinaten aufgetragen. Die Zahlenwerthe sind aus Tabelle III vom Drahte Nro. IV genommen.

8. Vergleichung der erhaltenen Resultate mit den Beobachtungen von Müller.

Ueber das Glühen von Metalldrähten durch den galvanischen Strom sind meines Wissens nur von Herrn Prof. *Müller* in Freiburg Versuche angestellt worden,[1] welche mit den hier veröffentlichten mehr oder weniger denselben Zweck verfolgen und daher eine nähere Berücksichtigung verlangen.

Es wurden Versuche mit Drähten von verschiedenen Metallen angestellt, und alle führten zu dem Resultat, dass *um denselben Grad des Glühens hervorzubringen, die Stromstärke dem Durchmesser der Drähte proportional sein muss.* Hierbei ist zu bemerken, dass die „Grade des Glühens" mit blossem Auge geschätzt und durch folgende Kategorieen bezeichnet wurden: „Schwaches Glühen", „Rothglühen", „Hellrothglühen", „fast Weissglühen". Aus diesen Bezeichnungen geht hervor, dass Hr. *Müller* nicht die gesammte entwickelte Lichtmenge, sondern nur diejenige gleicher Flächenräume der glühenden Drähte vergleicht, welche allein durch die Temperatur der Oberfläche bedingt sein kann.

Die Zuverlässigkeit dieser blos durch Schätzung erhaltenen Resultate, die bei feinen Drähten und höheren Gra-

---

[1]) *J. Müller*, Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik pag. 384. — Dessen Lehrbuch der Physik 5te Auflage, Bd. II, p. 231—234.

den des Glühens durch die Irradiation noch bedeutend verringert wird, darf dessen ungeachtet nicht zu niedrig angeschlagen werden, da nach den oben mitgetheilten Tabellen die Lichtentwickelung mit steigender Stromstärke ungemein schnell wächst. So steigt z. B. gleich bei der ersten und zweiten Beobachtung in Tabelle II Draht Nro. I die Stromstärke von 160,7 auf 163,5, während nach Tabelle I die Intensität des rothen Lichtes bei diesen Stromstärken von 0,0301 bis 0,0669 steigt, d. h. es entspricht in diesem Falle einer Veränderung der Stromstärke von circa $^1/_{60}$ eine Veränderung der ausgestrahlten Lichtmenge um mehr als das Doppelte ihrer ursprünglichen Grösse. Obgleich nach den obigen Beobachtungsreihen dieses Verhältniss bei höheren Graden des Glühens kleiner wird, so ist der Unterschied doch immer noch so bedeutend, dass die selbst nur durch Schätzung der Leuchtkraft erhaltenen Resultate jedenfalls berücksichtigt werden müssen. Es handelt sich also darum, zu untersuchen, in wie weit die Ergebnisse der *Müller*'schen Beobachtungen mit den meinigen übereinstimmen.

Wie schon bemerkt, hat Hr. *Müller* nicht die gesammten Lichtmengen der glühenden Drähte verglichen, sondern nur die Grade des Glühens nach den oben gegebenen Bezeichnungen, wobei wir nothwendig annehmen müssen, dass die Temperaturen der beiden Drähte in diesem Falle gleich sind. Da sich aber nun die ausgestrahlten Gesammtlichtmengen zweier glühenden Drähte von verschiedener Dicke und gleicher Temperatur wie die Oberflächen dieser Drähte verhalten, so müssen auch umgekehrt die Temperaturen dieser Drähte (also auch die Grade ihres Glühens) gleich sein, wenn sich die ausgestrahlten Gesammtlichtmengen wie ihre Oberflächen verhalten. Hiernach ist es leicht, die Beobachtungen *Müllers* mit unseren Resultaten zu vergleichen.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, dass schon bei der zweiten Beobachtung ($\varrho = 15^0$, $\chi = 7^0\ 35'$) die Lichtentwicke-

ung mehr als das Doppelte von der zuerst beobachteten Lichtmenge beträgt und zu der letzteren in einem Verhältiss steht, welches wenig von dem Durchmesserverhältniss er Drähte Nro. I und Nro. V abweicht. Es besitzt folgch der Draht Nro. I bei der zweiten Beobachtung nahezu enselben Grad des Glühens, wie der Draht Nro. V bei der rsten. Das Verhältniss der Stromstärken ist in diesem alle 2,65, während es für gleiche Gesammtlichtentwickeing nach Tabelle II gleich 2,605 ist. Der Unterschied dieer beiden Werthe muss offenbar bei den folgenden Tabeln noch weniger erheblich sein, und zwar um so weniger, kleiner das Durchmesserverhältniss der angewandten rähte ist. *Wir können also mit Vernachlässigung dieser Differenz die in den Tabellen befindlichen Verhältnisse der Stromtärken für gleiche Gesammtentwickelung auch für gleiche Grade es Glühens setzen.*

Da nun nach *Müllers* Beobachtungen diese Werthe mit len Durchmesserverhältnissen der angewandten Drähte überinstimmen sollten, er jedoch selber seine Zahlen nur als rste Annäherungen bezeichnet, so können nach den oben ngegebenen Werthen dieser Grössen die Ergebnisse unerer Beobachtungen, wie ich glaube, im Wesentlichen als ibereinstimmend betrachtet werden.

9. Erklärung der erhaltenen Resultate.

Bezeichnen wir mit S und S_1 die Stromstärken, welche rforderlich sind, um in zwei Drähten von dem Durchmeserverhältniss d den gleichen Grad des Glühens, das ist die leiche Temperatur zu erzeugen, so müsste unter der Vorussetzung, dass ein d mal dickerer Draht ceteris paribus auch d mal so viel Wärme an die Umgebung abgiebt, folgende Beziehung nach dem galvanischen Erwärmungsgesetze zwischen den Stromstärken beider Drähte stattfinden:

$$S = S_1 \sqrt{d^3}.$$

Diese Beziehung stimmt sowohl nach Hrn. *Müllers* als auch nach meinen Beobachtungen durchaus nicht mit der Erfahrung überein. Der letzteren entspricht vielmehr annähernd folgende Gleichung:

$$S = dS_1.$$

Den Grund dieser auffallenden Differenz glaubt Herr *Müller* darin zu finden, „dass ein *n* mal dickerer Draht bei *n*-facher Wärmeentwickelung zwar an der Oberfläche dieselbe Temperatur haben kann, im Innern aber wahrscheinlich heisser sein wird als der dünnere, so dass man *durch die äusseren Schichten hindurch* ein stärkeres Glühen beobachtet.“

Berücksichtigen wir jedoch die uns bis jetzt über die Abkühlung horizontaler Cylinder bekannten Thatsachen, so brauchen wir, wie ich glaube, nach dem Folgenden nicht zu dieser Hypothese unsere Zuflucht zu nehmen, um jene Differenz zwischen Theorie und Erfahrung zu erklären.

Gestützt auf die früheren Arbeiten von *Dulong* und *Petit*[1]) hat *Péclet*[2]) neuerdings auch Versuche über die Wärmeabgabe horizontaler Cylinder von constanter Temperatur angestellt, und dadurch gezeigt, dass die oben für die Wärmeabgabe zweier verschieden dicker Drähte von gleicher Temperatur gemachte Annahme durchaus unrichtig ist. Nach seinen Versuchen giebt ein Cylinder für die Flächeneinheit desto weniger Wärme an die Umgebung ab, je grösser sein Durchmesser ist, so dass also das Verhältniss der abgegebenen Gesammtwärmemengen stets kleiner als das der Oberflächen sein muss.

Obgleich sich die Existenz eines solchen Unterschiedes

---

1) Annales de chimie et de physique T. 7, p. 113.

2) *Péclet*, Nouveaux documents relatifs au chauffrage et à la ventilation des établissements publics suivis de nouvelles recherches sur le refroidissement et la transmission de la chaleur. Paris 1853.

mit Leichtigkeit durch das Aufsteigen der erwärmten Luftschichten erklären lässt, so ist doch die Grösse desselben jedenfalls unerwartet. So ergaben z. B.[1]) zwei Cylinder mit den Halbmessern $0{,}016^m$ und $0{,}1^m$ für das Verhältniss der abgegebenen Gesammtwärmemengen 3,42, während dasjenige ihrer Oberflächen 6,25, also nahe das Doppelte ist.

Wendet man die von *Péclet* für die Wärmeabgabe horizontaler Cylinder aufgestellten Formeln[2]) auf Drähte an,

---

[1]) L. c. p. 146.

[2]) Nach *Dulong* und *Petit* hat man für die abgegebene Gesammtwärmemenge

$$W = ma^{\theta}\,(a^t - 1) + m_1 t^{1,233}.$$

θ bedeutet die Temperatur der Umgebung, t den Ueberschuss der Temperatur des Körpers über die der Umgebung, a eine constante Zahl $= 1{,}0077$, m eine constante Zahl, welche von der Natur der Oberfläche des strahlenden Körpers abhängt. m ist ein für jeden Fall besonders zu bestimmender Werth. *Péclet*, welcher als Zeiteinheit die Stunde, als Flächeneinheit den Quadratmeter annimmt, bestimmte die obigen Constanten zu folgenden Werthen: $m = 124{,}72\ K$, worin K für jeden Körper eine Constante ist, für blankes Silber z. B. 0,13, $m_1 = 0{,}552\ K_1$, worin K_1 für horizontale Cylinder gleich

$$2{,}058 + \frac{0{,}0382}{r}.$$

r bedeutet den Radius des Cylinders. Die Werthe dieser Formeln sind bis zu einer Temperatur von 260° C. geprüft. Nehmen wir an, die angewandten Drähte seien von Silber, so ergeben sich nach dieser Formel bei einer Temperatur der Umgebung von 20°, der Drähte von 260° für die Gesammtwärmeabgabe der verschiedenen Drähte folgende Werthe, wobei die Gesammtwärmeabgabe des Drahtes Nro. I als Einheit angenommen ist:

Nro. I = 1,000
„ II = 0,997
„ III = 1,000
„ IV = 1,010
„ V = 0,996

welche die bei diesen Untersuchungen angegebenen Dimensionen besitzen, so zeigt sich, dass die Wärmeabgabe für gleiche Drahtlängen fast unabhängig von dem Durchmesser ist und daher innerhalb gewisser Grenzen zwei verschieden dicke aber gleich lange Drähte nahezu dieselbe Wärmemenge abgeben. Die Rechnung wurde für Silberdrähte ausgeführt, da eine in der Formel für Platin nothwendige Constante (K_1) nicht ermittelt war. Abgesehen von den Dimensionen der Drähte wurden alle Werthe der Formel innerhalb derjenigen Grenzen angewandt, für welche sie von ihren Urhebern aufgestellt und geprüft worden ist.

Vergleicht man dies Resultat mit meinen Beobachtungen, so wird es durch dieselben vollkommen bestätigt, indem aus Tabelle II bis V ersichtlich ist, dass *für gleiche Grade des Glühens unabhängig von der Drahtdicke nahezu dieselbe Wärmemenge an die Umgebung abgegeben wird.*

Bezeichnen wir daher mit S, S_1, R, R_1 die Stromstärken und Widerstände, welche zwei gleich lange aber verschieden dicke Drähte besitzen müssen, um den gleichen Grad des Glühens zu zeigen, so haben wir jetzt folgende Beziehung:

$$S^2 R = S^2_1 R_1 \text{ oder } \frac{S}{S_1} = \sqrt{\frac{R_1}{R}}.$$

Da aber in diesem Falle die Temperaturen beider Drähte gleich sind, so müssen sich ihre Widerstände umgekehrt wie die Quadrate ihrer Durchmesser verhalten, so dass, wenn S_1 und R_1 in der obigen Gleichung dem dünneren Drahte entsprechen und d das Durchmesserverhältniss des dickeren zum dünneren Drahte bezeichnet, man folgende Gleichung hat:

$$\frac{S}{S_1} = d \text{ oder } S = dS_1,$$

welche Beziehung mit der oben empirisch gefundenen identisch ist.

Die mitgetheilten Beobachtungsreihen zeigen jedoch, dass diese Gleichung nur annähernd durch die Erfahrung bestätigt wird, indem die Werthe von $\frac{S}{S_1}$ stets ein wenig grösser als diejenigen von d sind, so zwar, dass im Allgemeinen mit wachsendem d diese Differenz zuzunehmen scheint.

Es lässt sich dieser Umstand, wie ich glaube, einfach aus dem abkühlenden Einfluss der Electroden auf die Enden der glühenden Drähte erklären, indem hierdurch der Leitungswiderstand vermindert und dadurch zugleich die Stromstärke vermehrt werden muss. Da nun diese Abkühlung offenbar mit wachsender Drahtdicke zunimmt, so wird ihr Einfluss desto merklicher sein, je verschiedener die Durchmesser der glühenden Drähte sind.

Abgesehen hiervon und ohne auf die Uebereinstimmung unserer Resultate mit den *Dulong-Péclet*'schen Formeln (wegen der theilweis veränderten Bedingungen) ein allzugrosses Gewicht zu legen, glaube ich doch gezeigt zu haben, dass die bis jetzt über die Wärmeabgabe horizontaler Cylinder bekannten Thatsachen ausreichend sind, um die oben erwähnte und von *Müller* zuerst beobachtete Anomalie auf eine einfache Weise zu erklären.

Wie zu erwarten war, konnte wegen der complicirten Vorgänge bei der Wärmeabgabe an die Luft keine einfache Beziehung zwischen Stromstärke, Wärme- und Lichtentwickelung aufgefunden werden. Ich beabsichtige deshalb demnächst dieselben Versuche im luftleeren Raume zu wiederholen, wo sich dann nach der oben mitgetheilten Abkühlungsformel vermuthlich diese Beziehungen einfacher gestalten werden.

Durch Anstellung dieser Versuche in verschiedenen Gasen lässt sich vielleicht das Verhältniss der Abkühlungs-

fähigkeiten derselben auch für sehr hohe Temperaturen bestimmen und dadurch zugleich experimentell die Richtigkeit der von *Poggendorff* und *Clausius* gegebenen Erklärungsweise [1]) für die zuerst von *Grove* bei galvanisch glühenden Platindrähten beobachtete Eigenthümlichkeit[2]) nachweisen.

Es liegt ferner der Gedanke nahe, auf die hier mitgetheilten Untersuchungen hin eine photometrische Einheit zu gründen. Als solche würde man die Lichtmenge aufstellen können, welche in einem Platindraht von gegebenen Dimensionen (etwa von 1 Centimeter Länge und 0,1 Millimeter Dicke) durch einen galvanischen Strom von bestimmter Intensität (am besten im luftleeren Raume) entwickelt wird. Als Hindernisse bei der practischen Anwendung dürften sowohl die Farbenunterschiede der mit dieser Einheit verglichenen Lichtquelle, als auch das schnelle Wachsen der ausgestrahlten Lichtmenge mit steigender Stromstärke bezeichnet werden. Dennoch möchten sich bei Anwendung anderer Lichtquellen zu dem genannten Zweck vielleicht noch grössere Schwierigkeiten in den Weg stellen, da sich die Umstände, welche die Leuchtkraft modificiren, schwerlich auf so einfache Bedingungen wie im vorliegenden Falle zurückführen lassen.

Ich behalte mir vor, die hier am Schlusse angeregten Punkte zum Gegenstand einer weiteren Untersuchung zu machen.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXI, p. 187, und Bd. LXXXVII, p. 501.

[2]) Philosophical Magazine V, 35, pag. 114 und Pogg. Ann. Bd. LXXVIII, pag. 366.

METEOROLOGIE.

Herr Rathsherr Peter Merian: **Meteorologische Uebersicht des Jahrs 1857.**

Wir haben in diesem Jahre folgende Mitteltemperaturen, wie gewöhnlich berechnet aus den höchsten und niedrigsten Thermometerständen der einzelnen Tage:

Jan.	+	0°, 1 R.
Febr.	+	1 , 1
März	+	4 , 1
April	+	7 , 2
Mai	+	11 , 8
Juni	+	13 , 5
Juli	+	16 , 4
Aug.	+	14 , 8
Sept.	+	12 , 8
Oct.	+	9 , 0
Nov.	+	3 , 8
Dec.	+	0 , 8
Jahresmittel	+	7°, 9

Das ganze Jahr steht dem vorhergehenden gleich, etwas höher als das allgemeine Mittel 7°,6. Die Vergleichung mit der Uebersicht der 20 Jahre 1829—1848 zeigt den Januar als einen um 1° wärmeren Monat, als das all-

gemeine Mittel; Februar, März, April, Mai und Juni weichen hingegen nur wenig ab; der Juli ist um 1°,3 wärmer. Der August stimmt ziemlich genau; September und October übersteigen das Mittel um 1°, November und December kommen wieder ziemlich damit überein. Es war also im Ganzen ein Jahr, was keine ausserordentlichen Verhältnisse dargeboten hat.

Dasselbe erzeigt sich in den Temperaturextremen, die ebenfalls nichts Ausserordentliches dargeboten haben. Der höchste Stand des Thermometers trat ein den 16. Juli und den 3. August mit 26°,3; der niedrigste am 2. Februar mit —8°,8.

Die Anzahl der Regentage betrug 126, der Schneetage 13. Zieht man von der Summe 4 Tage ab, an welchen Regen und Schnee zugleich gefallen sind, so ergeben sich 135 Tage mit atmosphärischen Niederschlägen, was die allgemeine Zahl nur wenig übersteigt. Die Anzahl der fast ganz bedeckten Tage ist nur 104, beträchtlich geringer als die allgemeine Mittelzahl. Riesel ist an 2 Tagen, Hagel einmal gefallen. Gewittertage wurden 11 gezählt.

Der mittlere Rheinstand am Pegel der Rheinbrücke war 4,20 Schweizerfuss; der höchste Rheinstand am 10. Juni 10',0; der niedrigste am 31. December 1',0; alles sehr niedrige Zahlen, wie denn auch der Wassermangel in den Quellen sich in dem Jahr 1857 sehr fühlbar gemacht hat.

Der mittlere Barometerstand um 1 Uhr Nachmittags, auf 0° R. und den frühern Standpunkt reduzirt, ist 27″3‴,99 Pariser Mass, also ein ziemlich hoher. Das barometrische Mittel um 9 Uhr Morgens steht 0‴,44 höher, als dasjenige von 3 Uhr Nachmittags. Der höchste Barometerstand fand statt am 8. Dec. um 9 Uhr Vormittags mit 27″11‴,50; der tiefste den 11. Jan. um 1 Uhr Nachmittags mit 26″5‴,94.

Meteorologische Uebersicht des Jahrs 1858.

Die Mitteltemperaturen der einzelnen Monate sind:

Jan.	—	2°, 8 R.
Febr.	—	0 , 5
März	+	3 , 5
April	+	9 , 3
Mai	+	9 , 2
Juni	+	16 , 0
Juli	+	14 , 4
Aug.	+	13 , 8
Sept.	+	13 , 3
Oct.	+	8 , 4
Nov.	+	0 , 8
Dec.	+	1 , 7
Jahresmittel	+	7 , 3 R.

Der Januar war demnach verhältnissmässig kalt, 1°,9 hinter dem allgemeinen Mittel zurückstehend; auch Februar und März bleiben noch etwas zurück. Der April dagegen war ein warmer Monat, indem er 1°,9 mehr zeigt als das zwanzigjährige Mittel von 1829—48. Wir finden in diesem Zeitraum nur den April 1844, welcher ihm gleichkommt, und April 1830, welcher mit 9°,9 ihn noch übersteigt. Der Monat Mai aber war kalt, 2°,1 gegen dem allgemeinen Mittel zurückstehend. In dem angegebenen Zeitraum stehen nur Mai 1845 mit 8°,9 und Mai 1837 mit 8°,7 tiefer. Der Monat Juni hinwiederum mit 16°,0 ist ausgezeichnet warm, 2°,1 das allgemeine Mittel übersteigend, und innert der erwähnten 20 Jahre von keinem Monat Juni erreicht. Juli und August bleiben hinter dem Mittel zurück. September ist aber wieder ein sehr warmer Monat, wärmer als alle September in jenen 20 Jahren und 1°,7 das Mittel übersteigend. October weicht wenig ab. Der November hingegen, bloss 0°,8 zeigend, war ein unverhältnissmässig kal-

ter Monat, 3°,2 niedriger als das allgemeine Mittel und beträchtlich kälter als alle November in jenen 20 Jahren, deren kältester derjenige von 1835 mit 1°,3 gewesen ist. Die Befürchtung des Eintritts eines sehr kalten Winters zeigte sich indess nicht gerechtfertigt, indem der December wieder 1°,0 wärmer war als das Mittel. Das Jahresmittel mit 7°,3 blieb um 0°,3 hinter dem allgemeinen Mittel zurück. Die Temperatur erzeigte demnach im Laufe des Jahrs sehr beträchtliche Schwankungen, wie sie nicht leicht in einem andern Jahre vorgekommen sind.

Der höchste Thermometerstand wurde beobachtet den 14. Juni, also verhältnissmässig früh im Jahr, mit 25°,8; der tiefste den 29. Januar mit —10°,8.

Die Anzahl der Regentage war 113, der Schneetage 27, der Tage überhaupt, an welchen Regen oder Schnee gefallen ist, 137. Fast ganz bedeckte Tage wurden bloss 106 beobachtet; eine verhältnissmässig niedrige Zahl. Riesel und Hagel fanden je nur an einem Tage statt; Gewitter an 16 Tagen.

Der mittlere Rheinstand an der Rheinbrücke betrug 4',41; der höchste am 7. April 10',3; der niedrigste am 27. und 28. Februar 0',2. Es sind das, gleich denen des vorigen Jahres, ganz unverhältnissmässig niedrige Zahlen, welche mit dem allgemeinen Wassermangel, worüber bei allen Quellen während dieser beiden Jahre geklagt worden ist, in unmittelbarem Zusammenhange stehen. Die Beobachtungen an dem Pegel der Rheinbrücke sind im Laufe des Jahres 1808 angefangen und seither regelmässig fortgesetzt worden. Während dieser 50 Jahre war bisher der niedrigste mittlere Wasserstand betrachtet worden

	im Jahr 1832	mit	4',53 Schweizer Mass.
Zunächst folgen	1826	mit	5',26
	1854	mit	5',31
	1848	mit	5',47
	1834	mit	5',54

Der mittlere Rheinstand von 1858 mit 4′,41
und von 1857 mit 4′,20
ist also noch niemals so niedrig gewesen, wie in diesen beiden auf einander folgenden Jahren, und ist beträchtlich geringer, als das gewöhnliche Mittel. Der Zufluss der Quellen in diesen beiden letzten Jahren hatte demnach sehr bedeutend abgenommen.

Die Zusammenstellung des mittlern Wasserstandes in dem angegebenen fünfzigjährigen Zeitraum ergibt:

Mittelstand von	1809—1818	6′,873 Schw. Mass.
	1819—1828	6′,472
	1829—1838	6′,198
	1839—1848	6′,526
	1849—1858	5′,992
Allgemeines Mittel von	1809—1858	6′,412

Der mittlere Barometerstand von 1858 um 1 Uhr Nachmittags, auf die gewöhnliche Weise reduzirt, beträgt 27″3‴,96, ziemlich gleichkommend dem des vorhergehenden Jahrs. Das barometrische Mittel um 9 Uhr Morgens ist um 0‴,41 höher, als dasjenige von 3 Uhr Nachmittags. Der höchste Barometerstand wurde beobachtet den 27. Januar um 9 Uhr Abends mit 27″10‴,61; der niedrigste den 6. März um 9 Uhr Abends mit 26″5‴,64; beides keine hohe Extreme.

Herr Rathsherr Peter Merian: Mittel aus den meteorologischen Beobachtungen in Basel in den 30 Jahren 1829—1858.

Zur Ergänzung der im 9. Hefte der Berichte Seite 30 gegebenen zwanzigjährigen Uebersicht.

I. Monatliche Mitteltemperatur in Basel

nach den Beobachtungen des Register-Thermometers R.

	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Jahr
1849	+ 1,8	+ 3,1	+ 3,2	+ 6,8	+ 11,7	+ 15,0	+ 15,8	+ 13,8	+ 12,7	+ 9,0	+ 2,1	— 0,1	+7,8
1850	— 2,9	+ 4,2	2,8	8,1	9,8	14,2	15,1	13,9	10,1	6,1	5,5	+ 1,2	7,3
1851	+ 1,4	+ 1,2	4,0	8,4	8,7	14,1	14,6	15,4	9,7	8,5	0,7	— 1,1	7,1
1852	+ 2,8	+ 2,4	2,8	6,7	11,4	13,5	16,7	14,6	12,1	7,6	7,0	+ 3,8	8,4
1853	+ 3,0	— 0,8	0,5	6,1	10,4	13,4	15,6	15,9	12,0	8,7	3,5	— 3,6	7,1
1854	+ 0,2	— 0,9	4,4	8,3	11,5	13,3	15,4	14,4	12,7	8,5	2,1	+ 2,5	7,7
1855	— 2,9	— 0,3	3,7	7,2	9,9	13,7	14,5	15,8	12,1	9,7	2,7	— 1,9	7,0
1856	+ 1,6	+ 2,4	3,6	8,8	9,7	14,7	14,4	16,5	11,8	8,9	1,4	+ 1,3	7,9
1857	+ 0,1	+ 1,1	4,1	7,2	11,8	13,5	16,4	14,8	12,8	9,0	3,8	+ 0,8	7,9
1858	— 2,8	— 0,5	3,5	9,3	9,2	16,0	14,4	13,8	13,3	8,4	0,8	+ 1,7	7,3
Summe	+ 1,8	+12,4	32,1	76,4	104,1	141,4	152,4	148,9	119,3	84,4	29,6	+ 4,6	75,5
Mittel	+ 0,2	+ 1,2	+ 3,2	+ 7,6	+ 10,4	+ 14,1	+ 15,2	+ 14,9	+ 11,9	+ 8,4	+ 3,0	+ 0,5	+7,6
Summe v.													
1829-48	—17,8	+24,4	79,5	148,9	225,9	278,3	301,9	293,4	236,3	159,3	79,3	+13,7	15[illegible]
1829-58	—16,0	+36,8	111,6	225,3	330,0	419,7	454,3	442,3	355,6	243,7	108,9	+18,3	227,[illegible]
Mittel v.													
30 Jahr.	— 0,5	+ 1,2	+ 3,7	+ 7,5	+ 11,0	+ 14,0	+ 15,1	+ 14,7	+ 11,9	+ 8,1	+ 3,6	+ 0,6	+7,6

II. Höchster und niedrigster Thermometerstand R.

in Basel.

	Höchster Stand		Niedrigster Stand	
1849	+ 26,1	den 9. Juli	— 11,4	den 28. Nov.
1850	24,2	27. Juni	11,7	4. Jan.
1851	25,5	1. Juli	10,9	3. März.
1852	26,5	17. Juli	6,5	1. Jan.
1853	27,8	22. Aug.	14,0	30. Dec.
1854	26,9	25. Juli	13,6	15. Febr.
1855	24,5	24. Aug.	13,8	28. Jan.
1856	27,1	11. Aug.	11,8	3. Febr.
1857	26,3	16. Juli u. 3. Aug.	8,8	2. Febr.
1858	25,8	14. Juni	10,8	29. Jan.
Summe	260,7		113,3	
Mittel	+ 26,1		— 11,3	
Summe von 1829—48	511,2		243,3	
von 1829—58	771,9		356,6	
Mittel von 30 Jahren	+ 25,7		— 11,9	

III. Barometerstand

in Pariser Zoll und Linien, auf 0° R. reduzirt, 67 Par. Fuss über dem Nullpunkt des Rheinmessers.

	Jährl. Mittel um 1 Uhr Nachm.	Höchster Stand		Niedrigster Stand	
1849	27″ 3‴, 68	28″ 0‴, 64	d. 11. Febr.	26″ 5‴, 51	d. 25. Nov.
1850	27 3 , 85	27 10 , 64	27. Jan. u. 6. März	26 6 , 73	6. Febr.
1851	27 3 , 86	27 9 , 75	12. Dec.	26 8 , 40	29. Oct.
1852	27 3 , 31	27 10 , 75	6. März	26 6 , 63	22. Nov.
1853	27 2 , 61	27 9 , 14	9. Nov.	26 4 , 48	10. Febr.
1854	27 4 , 05	28 0 , 24	27. Jan.	26 4 , 39	18. Dec.
1855	27 3 , 01	27 10 , 50	7. Jan.	26 3 , 53	22. März.
1856	27 3 , 38	27 9 , 96	21. Dec.	26 4 , 20	26. Dec.
1857	27 3 , 99	27 11 , 50	8. Dec.	26 5 , 94	11. Jan.
1858	27 3 , 96	27 10 , 61	17. Jan.	26 5 , 44	6. März.
Summe	35 , 70	107 , 73		55 , 25	
Mittel	27 3 , 57	27 10 , 77		26 5 , 53	
Summe v. 1829—48	70 , 62	206 , 42		123 , 90	
v. 1829—58	106 , 32	314 , 15		179 , 15	
Mittel v. 30 Jahren	27 3 , 54	27 10 , 77		26 5 , 97	

Unterschied des mittlern Barometerstandes

iber den mittlern Stand von 3 Uhr Nachmittags.

	9 Uhr Vorm.	1 Uhr.	8 Uhr Nachm.
1849	0,40	0,12	0,30
1850	0,36	0,10	0,27
1851	0,34	0,10	0,26
1852	0,41	0,11	0,34
1853	0,37	0,10	0,31
1854	0,47	0,14	0,33
1855	0,36	0,10	0,29
1856	0,37	0,10	0,31
1857	0,44	0,13	0,32
1858	0,41	0,12	0,24
Summe	3,93	1,12	2,97
Mittel	0,39	0,11	0,30
e von 1829—48	7,59	3,23	5,63
von 1829—58	11,52	4,35	8,60
von 30 Jahren	0,38	0,14	0,29

V. Witterung.

Anzahl der Tage, an welchen eingetreten sind:

	Regen	Schnee	Regen und Schnee	Gefrorner Regen	Riesel	Hagel	Gewitter	Fast ganz bedeckte Tage	Nordlichter
1849	116	20	3	2	—	4	19	113	1
1850	134	22	9	1	1	2	14	125	—
1851	155	28	7	1	3	1	21	136	1
1852	130	13	3	—	3	2	21	116	1
1853	116	39	2	—	3	1	13	141	—
1854	148	24	7	—	2	4	18	121	—
1855	145	42	10	3	3	—	16	156	—
1856	150	22	5	—	2	1	20	119	—
1857	126	13	4	—	2	1	11	104	—
1858	113	27	3	—	1	1	16	106	—
Summe	1333	250	53	7	20	17	169	1237	3
Mittel	133	25	5	1	2	2	17	124	½
Summe v. 1829—48	2588	450	115	12	47	32	331	2473	10
v. 1829—58	3921	700	168	19	67	49	500	3710	13
Mittel v. 30 Jahren	131	23	6	⅔	2	1½	17	124	½

ZOOLOGIE.

Den 27. October 1858. Herr Rathsherr PETER MERIAN ʒt Exemplare der Dreissena polymorpha vor, welche n Herrn Jos. Köchlin in dem Kanal bei Mülhausen genden worden sind. Diese merkwürdige Muschel scheint sprünglich ein Bewohner der Gewässer Polens und des dlichen Russlands gewesen zu sein, und erst in neuerer it, durch Schifffahrtsverbindung, sich über andere euroische Länder verbreitet zu haben. Zu Anfang des Jahrnderts zeigte sie sich zuerst bei Berlin, und ist seitdem einigen Gewässern der dortigen Umgegend so häufig georden, dass sie für den Fischfang ein Hinderniss wird. äter verbreitete sie sich nach Hamburg, verschiedenen genden von England und den Niederlanden. Im Jahr 35 beobachtete sie Herr Prof. Kilian in Mannheim, in osser Menge festhaftend an einem von Rotterdam anlannden Schiffe. Nunmehr, da sie bei Mülhausen einheimisch worden, werden wir sie wohl bald als Schweizerbürger grüssen können.

An der gleichen Stelle haben sich auch Exemplare der aludina vivipara gefunden. Diese Schnecke ist bennntlich weiter unten in den Rheingegenden häufig. In r Mollusken-Fauna der Schweiz (im ersten Bande der uen Denkschriften) führt sie Charpentier mit einem Frageichen aus der Gegend von Basel auf. Unseres Wissens t sie jedoch noch niemals bei uns gefunden worden. Mögh ist es, dass sie durch den Rheinkanal sich allmählig ich bis in unsere Nähe verbreiten wird.

PALÆONTOLOGIE.

Den 6. Januar 1858. Herr Rathsherr PETER MERIAN: Ueber Kreide-Versteinerungen aus der Umgegend von Palermo in Sizilien. Der Flötzkalk der Gegend von Palermo erscheint im Allgemeinen sehr arm an Versteinerungen. Was Hr. Prof. Ludw. Rütimeyer daher mitgebracht und unserer Sammlung übergeben hat, gehört der Kreideformation, und namentlich dem Hippuritenkalke an. Die besten Ueberreste stammen aus einem hellgrauen Kalkstein des Monte die Gelona (Gibilfurno). Sie bestehen aus Corallen, welche indess kaum eine nähere Bestimmung zulassen, aus ziemlich häufigen glatten Terebrateln, die ihrer unbestimmten Form wegen auch wenig Anhalt geben, dann aber aus einer schönen neuen Art von Terebratella, die in einer grossen Anzahl von Exemplaren sich darbietet. Referent hat dieser Art den Namen Terebratella Rütimeyeri gegeben. Sie hat einige Aehnlichkeit mit T. Menardi, aber weniger Rippen und eine weit kleinere Area.

Aus einem meist weisslichen Kalkstein vom Capo di Gallo liegen ziemlich gut erhaltene Hippuriten vor, sodann Nerineen in wenigstens zwei verschiedenen Arten, und eine Schnecke, welche ziemliche Uebereinstimmung besitzt mit Pyramidella canaliculata d'Orb.

In einem röthlichen Kalk vom Südabhang des Gipfels

des Monte Billiemi, welcher den Hippuritenkalk überlagert, finden sich, der fasrigen Structur nach zu urtheilen, Bruchstücke von Inoceramus-Schalen.

Den 5. Mai 1858. Literarhistorische Notiz. Man ist bekanntlich lange ganz im Unklaren gewesen, welcher Klasse von Thieren die Belemniten angehören, bis man sich überzeugte, dass es innere Knochen einer untergegangenen Gattung von Cephelopoden seien. Schon in einer frühen Zeit kam ein holländischer Naturforscher durch einen offenbaren Irrthum zufälliger Weise der Wahrheit ziemlich nahe. Im zweiten Band von Schröters Beiträgen zur Naturgeschichte, sonderlich des Mineralreichs, findet sich S. 1 u. ff. eine mit einer Abbildung begleitete Abhandlung von Fermin über das Thier des Belemniten, welches derselbe auf einer Reise von Surinam nach Europa im Jahre 1762 aufgefischt hat. Die Abhandlung ist aus dem im Jahr 1766 gedruckten 26ten Bande der Bibliothèque des Sciences et des beaux Arts übersetzt. Die Abbildung stellt eine verstümmelte Loligo-Art dar, wie Palles im Stralsundischen Magazin Bd. I, S. 194 nachgewiesen hat.

Den 27. October 1858. Herr Rathsherr Peter Merian legt Fischabdrücke vor, welche von Hrn. Joseph Köchlin bei Pfirt im Sundgau, in einem bituminösen Mergelschiefer gefunden worden sind. Sie scheinen vollkommen übereinzustimmen mit Amphisyle Heinrichii Heckel, welche in den Wiener Denkschriften Bd. I, S. 223, Taf. XX, Fig. 1. 2 beschrieben und abgebildet sind. Die sehr merkwürdig gestaltete Gattung Amphisyle ist in der lebenden Schöpfung nur durch eine einzige Art A. scutata L. aus dem Indischen Meere repräsentirt. Ausserdem kennt man noch eine fossile Art aus den eocänen Schiefern des Monte Bolca, A. longirostris Blainv., abgebildet in der Ittiolitologia veronese Taf. 63, Fig. 2, wovon das Original aber verloren gegangen ist. Diese Abdrücke werden begleitet

von grössern Fischschuppen, welche mit denjenigen von Meletta longimana übereinkommen, wie sie Heckel a. a. O. S. 231, Taf. 25 beschreibt.

Ueber die Lagerungsverhältnisse des erwähnten Mergelschiefers gibt Hr. Jos. Köchlin im Bulletin de la Soc. géologique 2te Ser., Bd. XV, S. 297 einige Nachweisungen. Es liegt derselbe zwischen der Blätter-Molasse, die in unserm Rheinthale die Schichten des marinischen Tongrien bedeckt, und dem ihr aufgelagerten Süsswasserkalk. Dieser leicht zerstörbare Mergelschiefer besitzt nur eine geringe Mächtigkeit, so dass er nur bei zufälligen Nachgrabungen an den Tag kömmt.

Unsere Sammlung besitzt Fischgräte von eigenthümlicher Gestalt, in einem ganz ähnlichen Mergelschiefer von Brislach im Kant. Solothurn, welche auch bei Pfirt mit den erwähnten Ueberresten vorkommen. Es scheinen demnach die fischführenden Mergelschiefer bis in das Birsthal sich auszudehnen, besitzen also wahrscheinlich in unserer Umgegend eine ansehnliche Verbreitung, und es steht zu hoffen, dass sie bei gehöriger Nachforschung noch an verschiedenen Stellen werden entdeckt werden können.

Merkwürdig ist, dass die Mergelschiefer von Krakowiza nächst ImWald im Wadowitzer Kreise von Gallizien, aus welchen Heckels Exemplare von Amphisyle Heinrichii und Meletta longimona herrühren, hinsichtlich ihrer mineralogischen Beschaffenheit und ihrer organischen Einschlüsse, mit den unsrigen so grosse Uebereinstimmung besitzen.

Den 2. März 1859. Hr. Prof. Theobald in Chur hat Hrn. Rathsherr P. Merian eine neue Sendung von Petrefacten aus den Kössener Schichten der Scesa plana im Prättigau zur Bestimmung überschickt. Dieselbe enthält bekannte Vorkommnisse jener Gegend:

Cardium austriacum v. Hau.,

Avicula contorta Portl. (Escheri, M.),

Gervillia inflata Schafh.,

Pecten Falgeri M.,

Cidaris oder Hemicidaris, mit langen Stacheln,

Kleine Bivelven.

ann aber als neu für die Localität:

Rhynchonella cornigera Suess.,

ıd ein Ammonit, vom Habitus des A. psilonotus oder ›s A. Hagenowi, wenig involut, schwach gestreift, über Zoll im Durchmesser, aber ohne sichtbare Loben, und ›erhaupt zu einer genauern Bestimmung zu schlecht er- ılten. (Vergl. Bd. I dieser Verhandlungen S. 410 und 304.)

Ferner legt Herr Rathsherr P. Merian eine Anzahl ıurierwirbel vor, welche von Hrn. Lieblin in St. Louis ı Oxfordkalk von Césigna, Arrondissement von Lons le ıunier, Dép. du Jura, gefunden worden sind. Hr. Herm. ›n Meyer, dem er sie zur Untersuchung mitgetheilt hat, hreibt darüber:

Die Wirbel sind nach dem Typus von Macrospondylus, ystriosaurus oder Teleosaurus gebildet, in Grösse den 'össten dieser Thiere ähnlich. Es wäre daher nicht un- öglich, dass das Thier ein ähnlicher schmalkieferiger Sau- s war. Für eine Bestimmung eignen sich die Reste nicht, ı von dem Schädel und den Zähnen nichts vorliegt.

GEOLOGIE.

UEBER EINIGE ANORMALE LAGERUNGSVERHÄLTNISSE IM BASLER JURA.

Von ALBR. MÜLLER.

(Sitzung vom 9. Dec. 1857 und 24. Nov. 1858.)

Hiezu Tafel IV, Figur 1—8.

Vor einigen Jahren habe ich der naturforschenden Gesellschaft (Bd. I, Heft 3, S. 438 dieser Verhandlungen), im Anschluss an die frühern Untersuchungen des Herrn Rathsherrn Peter Merian, Mittheilungen über die Lagerungsverhältnisse des Plateau-Gebietes des Cantons Basel gemacht. Ich habe gezeigt, dass diese einzelnen Plateaustücke nur durch die Mächtigkeit ihrer fast horizontalen Schichtenfolge über den anliegenden Thalgründen emporragen und demnach nicht als eigentliche Erhebungen oder Berge zu betrachten sind, sondern als die Bruchstücke eines ursprünglichen, nun durch zahlreiche Thalspalten zerstückelten Gesammtplateaus, das den nördlich vom Jurazug liegenden Theil der Cantone Basel und Aargau bildet.

Die Reihenfolge der in unserm Plateaugebiet zu Tage tretenden Gebirgsformationen ist von oben nach unten folgende:

Quaternäre Bildungen.

Geröll- und Sandablagerungen, besonders in der Nähe des Rheinthals.

Tertiärformation.

Miocene Kalk- und Quarzconglomerate, Gerölle, Sandsteine, Mergel und Süsswasserkalke, auch Spuren von Bohnerzbildungen, sämmtliche von geringer Mächtigkeit, in zahlreichen zerstreuten Fetzen die Decke der Plateaus bildend.

I. *Juraformation.*

A. Weisser Jura.

1. Korallenkalk (Oxfordien supérieur d'Orbigny, weisser Jura ε Quenstedt).
2. Terrain à Chailles (Oxfordien supérieur d'Orb., W. J. γ u. δ Quenst.). (Scyphienkalk). Diese beiden vorzüglich am Gempen-Plateau. Gegen Osten werden sie durch das Argovien (Oxfordkalk) verdrängt.
3. Unterer Korallenkalk oder Oxfordkalk mit Ammonites biplex (Argovien Marcou's, Weisser Jura γ Quenst.). Oxfordthone.

B. Brauner Jura.

1. Kelloway-rock (Callovien d'Orb., Ornatenthone, brauner Jura ζ Quenst.). Nur spärlich auftretend.
2. Bradfordschichten (Vesoulien Marcou, Br. J. ε Quenst.), sehr verbreitet, voll Versteinerungen, nach oben die Kalke mit Amm. macrocephalus, nach unten den grobkörnigen Rogenstein mit Amm. Parkinsonii und Clypeus patella, unmittelbar über dem Hauptrogenstein, einschliessend.
3. Hauptrogenstein (Bathonien d'Orb., im schwäbischen Jura fehlend), die Hauptmasse der Plateaus und ihre steilen obern Thalwände bildend.

4. Unterer Eisenrogenstein (Bajocien und Toarcien d'Orb, Br. J. α—δ Quenst.).

C. Schwarzer Jura oder Lias (Etage Toarcien z. Th., Liasien und Sinémurien d'Orb.).

1. Oberer Lias oder Posidonienschiefer (Schwarzer Jura ε und ζ Quenst.).
2. Mittlerer Lias oder Belemnitenkalke (Schw. J. γ und δ Quenst.).
3. Unterer Lias oder Gryphitenkalk (Schw. J. α und β Quenst.). Posidonienschiefer, Belemnitenkalke und Gryphitenkalk sollen hier nur die für unsern Jura charakteristischen Haupttypen des Lias bezeichnen.

IV. Triasformation.

1. Keuper (bunte Mergel, Sandsteine und Dolomite; Gyps).
2. Muschelkalk (Hauptmuschelkalk und Dolomite; Gyps und Anhydrit).
3. Bunter Sandstein, nur bei Riehen und in der östlichen Fortsetzung des Basler Plateaus erst im Canton Aargau in der Nähe des Rheins zu Tage tretend.

Wir können also, von diesen wenigen und ganz beschränkten Ausnahmen absehend, den Muschelkalk als die tiefste Formation des Basler Jura, sowohl der Plateaus, als der Ketten bezeichnen.

Ganz dieselbe Reihenfolge der Formationen kehrt in den Ketten wieder, die sich nur durch ihr Relief von dem Plateau unterscheiden.

Die in den Thalgründen unserer Plateaus zu Tage tretenden untersten Formationen bestehen gewöhnlich aus den grauen und braunen, kalkigen, oft thonig sandigen, eisenreichen Schichten des untern Eisenrogensteines (Bajocien d'Orb.), den ich künftighin der Kürze wegen schlechthin Unteroolith nennen werde, oder aus den dunkelgrauen Let-

ten und Kalken des Lias. In den Umgebungen von Sissach und Liestal, überhaupt nordwärts gegen den Rhein hin, bildet der Keuper die untern Thalabhänge und steigt um so höher an, je weiter wir dieses nördliche Plateau ostwärts gegen den Canton Aargau verfolgen, wo der Muschelkalk (schon bei Wintersingen im Canton Basel beginnend) die Hauptmasse der Plateaus bildet, während im Gegentheil die Juraformationen sehr an Mächtigkeit und Ausdehnung verlieren und sich mehr nach Süden zurückziehen. Die Betrachtung, dass die von der Erhebung des Schwarzwaldes abhängigen ursprünglichen Grenzlinien der einzelnen triasischen und jurassischen Formationen in unser Plateaugebiet fallen, wird alle diese Vorkommnisse erklären.

Diese normale, an zahlreichen Thalschnitten ersichtliche, Formationsfolge findet sich hie und da, sowohl im Plateaugebiet, als auch besonders in den angrenzenden Juraketten, gestört, woraus theils scheinbare, theils wirkliche anormale Lagerungsverhältnisse entstehen, welche den mit unserm Jura wenig vertrauten Geognosten leicht irre führen können und die überhaupt, einzelne Fälle abgerechnet, bisher wenig beachtet worden sind.

Eine nähere Betrachtung derselben möchte demnach, als ein kleiner Beitrag zur Kenntniss unseres Jura, nicht ganz überflüssig erscheinen.

I. Anormale Lagerungsverhältnisse im Plateaugebiet.

Das Relief einer Gegend hängt nicht bloss von den darin stattgehabten Spaltungen, Hebungen und Senkungen, als den Folgen plutonischer Actionen, sondern auch in hohem Grade von der mineralogischen Beschaffenheit der Gesteine und deren Verwitterbarkeit, also von chemisch-

physikalischen Wirkungen ab. Hätten wir an unsern Thalwänden statt eines wiederholten Wechsels von weichen thonigen und harten kalkigen Schichten eine ununterbrochene Ablagerung von festen Sandsteinen, etwa wie der Quadersandstein, so würde unsere Gegend das Bild der sächsischen Schweiz mit ihren steilen seltsamen Felsgestalten darbieten. Wir besitzen jedoch zwei mächtige Ablagerungen thoniger Schichten, die eine unter, die andere über dem Hauptrogenstein, der die Hauptmasse unserer Plateaus bildet. Die obere besteht aus den Thonen und thonigen Kalken des Bradford und Oxford, die nach oben allmählig in die hellgelben, dichten, ziemlich mächtigen Kalke des obern Oxford oder den untern Korallenkalk mit Amm. biplex übergehen. Diese Oxfordkalke bilden da, wo sie unsere Plateaus noch krönen, terrassenförmige, weit sichtbare Erhöhungen über dem allgemeinen mit den Bradfordkalken bedeckten Niveau unserer Hochebenen, so bei Zunzgen, Hersberg, Bubendorf und andern Orten. An manchen Stellen, wie um Wittisburg, ist ihre Mächtigkeit in Folge späterer Auswaschungen beträchtlich decimirt, oder lassen sich die Wirkungen chemischer Erosion deutlich erkennen. Zugleich mengen sich hochrothe bröcklige Thone bei und erscheinen auch die Kalksteine fleckweise geröthet und thonig umgewandelt, Bohnerzkörner trifft man hie und da, selbst einzelne Klumpen dichten Brauneisensteins von Faust- bis Kopfgrösse: lauter Spuren der einstigen starken Verbreitung der Bohnerzablagerungen auch in unserm Plateaugebiet. Bei Diegten und andern Orten wurde das Erz früher ausgebeutet.

Ueber den Oxfordkalken zeigen sich gewöhnlich noch miocene Kalk- und Kieselconglomerate, jedoch von geringer Mächtigkeit und Ausdehnung, deren lose Gerölle sich weit umher, auch über die sonst von Tertiärschichten entblössten Flächen und über die Thalabhänge hinunter er-

strecken, so dass man sie nun in ziemlicher Entfernung von ihrer ursprünglichen Lagerungsstelle antrifft. Sehr oft werden dem Geologen wenige einzeln zerstreute Kiesel- oder Kalkgerölle auf den Flächen des Hauptrogensteins, Bradfords oder Oxfords die Nähe der tertiären Conglomerate oder ihre frühere Anwesenheit anzeigen.

An manchen Stellen, so besonders schön zwischen Tenniken und Höllstein, zeigen die Kalkgerölle der Conglomerate zahlreiche runde Eindrücke, von den anliegenden Geröllen herrührend, mit fein zernagter Oberfläche, ohne Spur von Quetschungen. Mechanischer Druck allein, oder Reibung, erklärt diese regelmässigen Eindrücke nicht genügend. Die corrodirende Wirkung kohlensäurehaltiger Gewässer ist augenscheinlich mit im Spiele gewesen. Doch bleibt hierin noch manches räthselhaft. Aehnliche Geschiebeindrücke sind aus der alpinischen Nagelfluh längst bekannt. Die rauchgrauen Muschelkalkgerölle sind in den meisten unserer tertiären Conglomerate stark vorherrschend, oft fast ausschliesslich vorhanden. Sie entstammten wahrscheinlich der damals schon als Küstenriff vorhandenen vordersten Muschelkalkkette der ältern Juraerhebungen.

Ausserdem finden sich auf den Höhen unserer Plateaus und Vorketten noch hie und da von den tertiären Geröllen oft kaum unterscheidbare Reste von Diluvialablagerungen, besonders in der Nähe des Rheins, wo sie bei Pratteln, Muttenz und Mönchenstein u. s. w. zu beträchtlicher Höhe emporsteigen, aber auch auf den südlichen Plateaus, so z. B. bei Rüneberg solche, die man sogar für Spuren von Gletscherablagerungen halten könnte, wie sie unzweifelhaft als zerstreute Blöcke von Gneiss, Talkschiefer, Porphyr, Serpentin u. s. w. innert den höchsten Ketten des Basler Jura vorkommen. In diesen Diluvial- und Glacialablagerungen sind die kieseligen Gerölle, in den tertiären Conglomeraten die jurassischen Kalkgerölle vorherrschend.

fortdauernde genaue Aufmerksamkeit der Bahnbeamten auf die geringsten Vorzeichen solcher Fälle erheischen.

Die Thäler des Baselbietes bieten ganze Reihen solcher abnorm gelagerter Vorberge oder Vorhügel von Hauptrogenstein, bald bloss auf der einen, bald auf beiden Seiten dar, namentlich die Gegend zwischen Liestal und Sissach, ferner das Gelterkinder-, Homburger-, Diegter-, Höllsteiner- und Reigoldswylerthal, ebenso der Nord- und Westabsturz des Gempenplateaus gegen das Rhein- und Birsthal, wozu der Adlerberg, Wartenberg, die Masse bei der St. Jacobsschanze, und eine Reihe oft mehrfach hinter einander gestellter Vorberge von der Mönchensteinerbrücke an bis Dornach gehören, welche sämmtlich als die abgelösten Randstücke des Hauptrogensteins des anliegenden Plateaus zu betrachten sind. Die abnorme Lagerung des Wartenberges u. a. erklärt sich so ganz einfach. An die Vorberge des Westabfalls des Gempenplateaus, die aus Hauptrogenstein bestehen, lehnt sich noch, dem Fusse des Birsthales zunächst, eine äusserste Reihe von Korallenkalkmassen (Mönchenstein, Reichensteiner-, Birsecker- und Dornacher-Schloss) an, welche, als dem obersten Theil des Plateaus entnommen, natürlich am weitesten westwärts von demselben abgefallen sind.

In seltenen Fällen hat sich ein Randstück bloss gesenkt, mit Beibehaltung seines horizontalen Schichtenbaues, und bildet nun eine Terrasse, wovon das Sichternplateau bei Liestal ein schönes Beispiel darbietet.

In den dem dritten Heft, Taf. III, Bd. I beigegebenen Durchschnitten finden sich diese verschiedenen Lagerungsverhältnisse unseres Plateaugebietes veranschaulicht.

Wenn ich bei der Entstehungsgeschichte der Vorberge unserer Spaltenthäler, die so einfach und selbstverständlich ist, dass sie schwerlich bestritten werden wird, länger verweilte, so geschah es nicht bloss, um einen Beitrag zur

kung der atmosphärischen Gewässer und der Schwere hinlänglich erklären lassen, ohne dass man plutonische Kräfte, nicht einmal gewöhnliche Erderschütterungen, zu Hülfe zu nehmen braucht.

Der Hauptrogenstein selbst hat im Plateaugebiet an zahlreichen Stellen ähnliche Dislocationen erlitten, namentlich dadurch, dass durch die Wirkung derselben Agentien beträchtliche Randstücke der steilen Thalwände der einzelnen Plateaus, wahrscheinlich längs früherer Spalten, von der weichen thonigen Basis des Unterjura nicht mehr hinlänglich getragen, sich ablösten und ins Thal hinunterglitten, nun daselbst kleine Vorberge bildend, welche die Thalwände des eigentlichen stehen gebliebenen Plateaus maskiren und seinen horizontalen Schichtenbau verhüllen. Meistens fallen die Schichten dieser heruntergerutschten Randstücke von dem zugehörigen Plateau ab, dem Thal zu, bisweilen aber auch gegen die anliegende Thalwand ein, wodurch dann die jüngern Formationen mit den ältern der letztern zusammenstossen. In beiden Fällen entstehen zahlreiche kleine Zwischenthälchen (Hochthälchen), die, fruchtbar und quellenreich, eine Menge einzelner Bauernhöfe ernähren. Diese Abbröcklungen der Plateaus reichen in die historische Zeit hinein und dauern, wenn auch in geringerm Masse, wie ich in meiner frühern Arbeit gezeigt, noch immer fort. Der Schaden, der hiedurch auf angebautem Land entsteht, ist immer sehr beschränkt und vorübergehend. Hingegen kann kaum in Abrede gestellt werden, dass der Centralbahn, die durch eine dieser Thalspalten unserer Plateaus führt, namentlich auf der Strecke zwischen Sissach und Läufelfingen, auf der sie sich an der rechten Thalseite auf der Grenze zwischen Hauptrogenstein und Unteroolith hält, durch solche Rutschungen Beschädigungen drohen, die sich möglicher Weise, namentlich in nassen Jahren, von Zeit zu Zeit wiederholen könnten, und die desshalb eine

fortdauernde genaue Aufmerksamkeit der Bahnbeamten auf die geringsten Vorzeichen solcher Fälle erheischen.

Die Thäler des Baselbietes bieten ganze Reihen solcher abnorm gelagerter Vorberge oder Vorhügel von Hauptrogenstein, bald bloss auf der einen, bald auf beiden Seiten dar, namentlich die Gegend zwischen Liestal und Sissach, ferner das Gelterkinder-, Homburger-, Diegter-, Höllsteiner- und Reigoldswylerthal, ebenso der Nord- und Westabsturz des Gempenplateaus gegen das Rhein- und Birsthal, wozu der Adlerberg, Wartenberg, die Masse bei der St. Jacobsschanze, und eine Reihe oft mehrfach hinter einander gestellter Vorberge von der Mönchensteinerbrücke an bis Dornach gehören, welche sämmtlich als die abgelösten Randstücke des Hauptrogensteins des anliegenden Plateaus zu betrachten sind. Die abnorme Lagerung des Wartenberges u. a. erklärt sich so ganz einfach. An die Vorberge des Westabfalls des Gempenplateaus, die aus Hauptrogenstein bestehen, lehnt sich noch, dem Fusse des Birsthales zunächst, eine äusserste Reihe von Korallenkalkmassen (Mönchenstein, Reichensteiner-, Birsecker- und Dornacher-Schloss) an, welche, als dem obersten Theil des Plateaus entnommen, natürlich am weitesten westwärts von demselben abgefallen sind.

In seltenen Fällen hat sich ein Randstück bloss gesenkt, mit Beibehaltung seines horizontalen Schichtenbaues, und bildet nun eine Terrasse, wovon das Sichternplateau bei Liestal ein schönes Beispiel darbietet.

In den dem dritten Heft, Taf. III, Bd. I beigegebenen Durchschnitten finden sich diese verschiedenen Lagerungsverhältnisse unseres Plateaugebietes veranschaulicht.

Wenn ich bei der Entstehungsgeschichte der Vorberge unserer Spaltenthäler, die so einfach und selbstverständlich ist, dass sie schwerlich bestritten werden wird, länger verweilte, so geschah es nicht bloss, um einen Beitrag zur

Charakteristik unseres Plateaugebietes zu liefern, sondern auch darum, weil diese so einfachen und klar zu Tag liegenden Lagerungsverhältnisse zu einer Reihe anderer, scheinbar viel verwickelterer, in den eigentlichen Hochketten unseres Jura, deren bisherige Erklärung mir nicht genügend scheint, den Schlüssel in die Hand geben. Zugleich scheint mir das Bestreben, von der Beschaffenheit jedes einzelnen Gebirgstheiles und seiner Stellung zum Ganzen Rechenschaft zu geben, hinlänglich gerechtfertigt.

II. Anormale Lagerungsverhältnisse in den Hochketten.

A. Beziehungen zwischen dem Plateau und den Hochketten des Jura.

(Siehe Tafel IV, Fig. 1—8.)

Ungleich grossartigere und auffallendere Schichtenverwerfungen finden sich an der Südgrenze unseres Plateaugebietes, wo sich die vorderste Kette des Juragebirges, steil wie eine Mauer, 200 bis 300 Meter hoch über dasselbe erhebt, durchgängig südlich einfallend, die Schichtenköpfe gegen Norden gekehrt, und durch die zahlreichen Spaltenthäler des Plateaus in eine Reihe von Zinnen abgetheilt, welche eine eben so lehrreiche als anmuthige Aussicht über das vorliegende, im Hintergrund von den malerischen Gebirgen des Schwarzwaldes begrenzte, Plateaugebiet gewähren. Der Canton Basel mit seinem Kranz jurassischer Ketten im Süden bietet gewissermassen das Bild der Schweiz, mit ihrem grossartigen südlichen Hintergrund, im Kleinen dar, gleichsam die Vorschweiz.

Nehmen wir die Karte des Cantons Basel von Kündig zur Hand, so können wir diese, an das Plateaugebiet unmittelbar anstossende, vorderste Erhebungslinie des Jura

schriften den Namen, die Formation und die Grenzorte der einzelnen an das Plateau anstossenden Kettenglieder.

1. Kienberg-Oltingen. Hauptrogenstein, südlich darüber Muschelkalk.

Südlich vom Dorf Kienberg, nahe an der Ostgrenze des Cantons Basel, erhebt sich ein hoher Circus von Muschelkalk, dessen östlicher Flügel einen weit nach Norden sich abflachenden Ausläufer, hauptsächlich von weissen dolomitischen Kalken, über das anliegende von tertiären Letten und Süsswasserkalken bedeckte Plateau von Wölflliswyl und Oberhofen aussendet. Beim Ansteigen von Oberhofen gegen Kienberg kommen tertiäre Süsswassermergel, voll von Helix, unmittelbar unter den Muschelkalktrümmern der anstossenden Vorkette hervor. Der westliche Flügel dieses Muschelkalkcircus dringt lange nicht so weit gegen Norden vor. Im Gegentheil, steigt man von Kienberg, am südlichsten Rand des Plateaus, gegen Oltingen an, so stellt sich, ehe man die Höhe des Plateaus erreicht hat, ein südlich einfallender Grat von Hauptrogenstein in die vorderste Reihe, der dann in ähnlicher Weise, wie der Muschelkalk bei Oberhofen, die tertiären Letten und Süsswasserkalke des Plateaus von Anwyl hoch überragt und sehr wahrscheinlich wirklich überlagert. Südlich hinter und über diesem vordersten Rogensteingrat thürmt sich dann der gleichfalls südlich einfallende Muschelkalk, als westliche Fortsetzung des Circus von Kienberg, auf, und zwar so unmittelbar darüber, dass an einer wirklichen Ueberlagerung des Hauptrogensteins durch den Muschelkalk nicht zu zweifeln ist. Nahe gegen Oltingen, westlich vom Hof Rumpel, nimmt der Rogenstein steiles nordwestliches Fallen an, wahrscheinlich weil die obersten Schichten überkippt und nach der anliegenden tiefen Thalspalte von Oltingen eingesunken sind. Eben daselbst sind am Fusse dieser westli-

meraten und Oxfordkalken, als der obersten Decke der anstossenden Plateaus, emporragen, ja diese obersten Formationen förmlich überlagern.[1])

Zahlreiche Stellen am Nordabhang dieser vordersten Kettenglieder verrathen, dass nach ihrer Ueberschiebung längs dieser Grenzlinie eine neue Hebung stattgefunden, welche die durch Ueberschiebung eingeklemmten Randstücke des frühern Plateaurandes abermals beträchtlich über das Niveau des zurückgebliebenen Plateaus emporgehoben hat. Vielleicht dass diese zweite Erhebung des eingeklemmten Plateaurandes nur eine scheinbare, oder theilweise scheinbare ist, und dass, wie diess anderwärts öfter geschehen, längs dieser neuen Erhebungsspalte das Plateau eine Senkung erlitten hat, worauf das durchgängige sanft südliche Einfallen des Südrandes unserer Einzelplateaus hinweist. Jedoch hat diese Annahme hier wenig Wahrscheinlichkeit. — Wo eine wirkliche Hebung und Ueberschiebung stattfand, mussten sich längs diesen Hebungsspalten auch Höhlungen bilden, die später theilweise wieder durch Senkungen und Trümmer der nächstanliegenden Schichten ausgefüllt wurden. Hieraus erklärt sich das stellweise Fehlen einzelner Formationsglieder.

Die Plateaus besitzen eine durchschnittliche Höhe von 500 bis 600 Meter, die Vorderkette eine solche von 750 bis 1000 Meter über Meer.

In den folgenden Abschnitten bezeichnen die Ueber-

---

[1]) Dass eine wirkliche Ueberlagerung, und nicht bloss eine Anschiebung der gehobenen Schichten der Vorderketten über die des Plateaus stattgefunden hat, lässt sich auch darin erkennen, dass an zahlreichen Stellen beide durch ein, sei es durch Senkung, Spaltung oder Erosion enstandenes Zwischenthälchen getrennt sind, und dennoch die Fortsetzung der Plateau-Schichten in dem Fuss der Vorderketten wieder zum Vorschein kommt.

schriften den Namen, die Formation und die Grenzorte der einzelnen an das Plateau anstossenden Kettenglieder.

1. Kienberg-Oltingen. Hauptrogenstein, südlich darüber Muschelkalk.

Südlich vom Dorf Kienberg, nahe an der Ostgrenze des Cantons Basel, erhebt sich ein hoher Circus von Muschelkalk, dessen östlicher Flügel einen weit nach Norden sich abflachenden Ausläufer, hauptsächlich von weissen dolomitischen Kalken, über das anliegende von tertiären Letten und Süsswasserkalken bedeckte Plateau von Wölfliswyl und Oberhofen aussendet. Beim Ansteigen von Oberhofen gegen Kienberg kommen tertiäre Süsswassermergel, voll von Helix, unmittelbar unter den Muschelkalktrümmern der anstossenden Vorkette hervor. Der westliche Flügel dieses Muschelkalkcircus dringt lange nicht so weit gegen Norden vor. Im Gegentheil, steigt man von Kienberg, am südlichsten Rand des Plateaus, gegen Oltingen an, so stellt sich, ehe man die Höhe des Plateaus erreicht hat, ein südlich einfallender Grat von Hauptrogenstein in die vorderste Reihe, der dann in ähnlicher Weise, wie der Muschelkalk bei Oberhofen, die tertiären Letten und Süsswasserkalke des Plateaus von Anwyl hoch überragt und sehr wahrscheinlich wirklich überlagert. Südlich hinter und über diesem vordersten Rogensteingrat thürmt sich dann der gleichfalls südlich einfallende Muschelkalk, als westliche Fortsetzung des Circus von Kienberg, auf, und zwar so unmittelbar darüber, dass an einer wirklichen Ueberlagerung des Hauptrogensteins durch den Muschelkalk nicht zu zweifeln ist. Nahe gegen Oltingen, westlich vom Hof Rumpel, nimmt der Rogenstein steiles nordwestliches Fallen an, wahrscheinlich weil die obersten Schichten überkippt und nach der anliegenden tiefen Thalspalte von Oltingen eingesunken sind. Eben daselbst sind am Fusse dieser westli-

chen Fortsetzung unseres Rogensteingrates die zum Theil von siderolithischen Thonen hochgerötheten Oxfordkalke, mit einzelnen Trümmern von Eisenoolithen des Callovien, schön entblösst, und kommen beim Rumpel bräunlichgraue, schneckenreiche Süsswasserkalke vor, alles Bildungen, die ohne Zweifel dem hier an die Vorderkette anstossenden, resp. unter dieselbe einfallenden südlichsten Plateaurande angehören.

Nahe östlich von Oberhofen, bei Densbüren, liegt die seit Jahren bekannte Ueberschiebungsstelle des Hauptrogensteins über die Tertiärschichten in unserer vordersten Erhebungslinie. Ohne Zweifel zeigt diese Linie in ihrer weitern östlichen Fortsetzung noch eine Reihe ähnlicher anormaler Ueberschiebungen älterer Formationen über jüngere, deren genauere Ermittlung einer spätern Arbeit vorbehalten bleibt.

2. Oltingen-Zeglingen. Siegberg: Muschelkalk. Fig. 1.

Der Siegberg bildet die unmittelbare Fortsetzung des Kienberg-Oltinger Muschelkalkes und greift, bei südlichem Schichtenfall, mit seinem Nordfuss über die tertiären und oberjurassischen Schichten des anstossenden Wenslinger-Plateaus. Beim ersten Ansteigen von Oltingen gegen die Schafmatt sieht man zur Rechten der Strasse, am östlichen Absturz des Siegberges, dessen Muschelkalkschichten unmittelbar über denjenigen des Bradfordkalkes und Hauptrogensteins, die dem Plateau angehören, gelagert, und ebenso fallen unweit Zeglingen, im südlichsten Hintergrunde des Eithales, dessen Hauptrogensteinbänke, sammt den darüber liegenden Bradford-, Kelloway- und Oxfordkalken, sanft südlich gegen, resp. unter die ziemlich steil südlich fallenden Muschelkalkschichten des Siegberges ein. Die Spuren einer zweiten Erhebung, das überschobene Randstück des Plateaus betreffend, konnte ich am Siegberg bisher nicht

auffinden, eben so wenig deutliche Reste von Lias und Keuper am Nordfuss des Muschelkalkes, wie solche in ähnlicher Stellung unter dem Muschelkalk des Wiesenberges hervorkommen. Der Ueberlagerung des Muschelkalkes über dem Hauptrogenstein bei Oltingen und dessgleichen bei Häfelfingen hat Herr Rathsherr P. Merian schon vor bald vierzig Jahren (Beiträge zur Geognosie Bd. I, S. 91) erwähnt.

3. Zeglingen-Häfelfingen. Wiesenberg, 1005 Meter: Muschelkalk. Fig. 2.

Die westliche Fortsetzung des Siegberges, jenseits der Thalspalte von Zeglingen, deren Hintergrund gleichfalls einen Circus von Muschelkalk mit prächtigen Gypsstöcken darstellt, bildet der, das anliegende Plateau von Rüneberg um mehr als 400 Meter überragende, mächtige Wiesenberg. Die steile obere Hälfte seines Nordabfalles wird von Muschelkalk gebildet, der seine Trümmer weit über den sanft abgeflachten untern Abhang sendet und so die darunter liegenden Formationen verbirgt und die Erkennung ihrer Lagerungsverhältnisse nicht wenig erschwert.

Das Plateau von Rüneberg, aus Hauptrogenstein bestehend, fällt mit seiner Decke von Bradford- und Oxfordkalken, und stellweise von tertiären Ablagerungen, sanft, jedoch sehr merklich gegen, resp. unter den Fuss des Wiesenberges ein, von demselben theilweise noch durch eine tiefe, enge, in den Hauptrogenstein eingeschnittene Thalspalte getrennt, in welche sich ein hübscher Wasserfall ergiesst.

Steigen wir von diesem Thälchen (dem Anfang des Ostergauthales), das den untersten Nordfuss des Wiesenberges bildet, gegen den mittlern Abhang an, so finden wir in regelmässiger Reihenfolge von unten nach oben Hauptrogenstein, Bradfordkalk, Oxfordkalk und tertiäre Conglo-

merate, die alle offenbar nur die Fortsetzung der entsprechenden fast gleich hohen Schichten des Rüneberger-Plateaus sind und zusammen einen flach gewölbten Vorsprung bilden. Darüber folgen abermals, in ansehnlicher Höhe über dem Plateau, Hauptrogenstein, Bradfordkalk, Oxfordkalk und tertiäre, mit glacialen vermengte, Gerölle, die zusammen eine zweite Wiederholung der ganzen Schichtenreihe bilden, meist aber nur durch zerstreute Trümmer, theilweise von den ausgedehnten Schutthalden des Muschelkalkes bedeckt, die Stelle ihrer Lagerung verrathen. Manche dieser Trümmer sind auch weiter hinunter gerutscht und haben sich mit denjenigen der untern Schichtenfolge vermengt, wodurch die genauere Bestimmung der Lagerungsverhältnisse sehr erschwert wird, und erst durch Vergleichung mit den nächstfolgenden Kettengliedern sich mit grösserer Sicherheit ausführen lässt, wie wir sofort sehen werden.[1]) Ueber den genannten Geröllen treten an mehreren Stellen des Nordabhanges in bedeutender Höhe über dem Plateau, beim Apprach auch in geringerer Höhe, die Trümmer der verschiedenen Liasetagen und des Toarcien, sowie die bunten Mergel des Keupers zu Tage, doch nirgends in grössern Massen anstehend, dass man die gegenseitige Lagerung dieser Schichten mit Sicherheit festsetzen könnte. Unmittelbar darüber folgt dann der Muschelkalk, der, mit südlich fallenden Schichten, das oberste Drittheil des Nordabhanges und hiemit auch den Scheitel, sowie den Südabhang des Wiesenberges bildet. Wir werden in ähnlicher Weise auch am Dielenberg und Tittertergrat die Schichten des Lias und

---

[1]) Sowohl hier, als an zahlreichen andern Stellen in unserm Jura, sind selbst die Trümmerhalden bis auf wenige vereinzelte Spuren ganz unter der Vegetationsdecke verborgen, welche bei der fortschreitenden Urbarmachung des Bodens sich immer mehr ausdehnt.

Keupers unter dem Muschelkalk hervortreten sehen, was für eine völlige Umstürzung der ganzen Formationsreihe sprechen könnte, wie Hr. Rathsherr P. Merian schon längst beim Wiesenberg angenommen hat. Allein der Bau der westlich folgenden analogen Kettenglieder deutet, wie wir sehen werden, eher auf eine blosse Erhebung und Ueberschiebung der tiefern Formationen über die jüngern nicht emporgehobenen, als auf eine wirkliche Umstürzung. Wir geben also für unsere ganze Vorderkette der Theorie der Senkungen und Hebungen nach Längsspalten (Failles) vor derjenigen der Faltungen den Vorzug.

4. Häfelfingen-Buckten. Wiesenberg: Muschelkalk. Homburger-Schlossberg: Hauptrogenstein. Fig. 3.

Man könnte über die Bedeutung der im vorigen Abschnitt erwähnten, unter der Decke von Muschelkalk am mittlern Nordabhang des Wiesenberges hervortretenden jüngern Formationen nebst Hauptrogenstein, die ich als das unter dem Muschelkalk eingeklemmte und bei einer zweiten Hebung emporgehobene Randstück des frühern Plateaus betrachte, im Zweifel sein, wenn nicht, glücklicher Weise für den Forscher, dieser Hauptrogenstein sammt den darüber liegenden jüngern Formationen im westlichen Verlauf dieses Nordabhangs, nahe oberhalb Häfelfingen, als ein gesonderter Grat aus dem Körper des Wiesenberges heraus träte. Dieser Grat erhebt sich bald zu ansehnlicher Höhe über das mit Oxfordkalk und tertiären Geröllen bedeckte kleine Plateau, und trägt auf seinem westlichen Abfall die Ruinen des Homburger Schlosses. Seine Rogensteinschichten fallen ziemlich steil südlich ein. Auf ihrer südlichen Abdachung sind daher die darüber gelagerten Bradford- und Oxfordkalke sammt ihrer Decke von tertiären Conglomeraten ins anliegende Hochthälchen, oberhalb Läufelfingen, hinunter gerutscht, und werden nun unmittel-

bar von den mächtigen Muschelkalktrümmern des darüber-emporragenden Nordabsturzes des Wiesenberges bedeckt. Doch verrathen einzelne Trümmer, dass auch hier direct unter dem Muschelkalk die Schichten des Keupers und Lias hervorkommen. Betrachten wir diese Lias- und Keuperreste als die Basis einer dritten Wiederholung derselben Formationsreihe, deren obere Glieder (Hauptrogenstein u. s. w.) in die Tiefe der Hebungsspalte unter den Muschelkalk hinunter gerutscht sind und nun nicht mehr zu Tage treten, so würde mit dem darüber gelagerten Muschelkalk, der den Rücken des Wiesenberges bildet, eine vierte Formationsreihe beginnen, deren einzelne Glieder in mehrere Gräte, sämmtlich südlich einschiessend, aus einander fallen, und an welche sich dann noch gleichfalls mit südlichem Schichtenfall eine fünfte Schichtenreihe, von Muschelkalk oder Keuper bis Ober-Jura, bis zur Aare in ähnlicher Weise mit mehreren Parallelgräten, die der Hauensteinkette angehören, anschliesst. Der Wiesenberg verdankt demnach seine bedeutende Höhe, ganz ähnlich wie der Pilatus, einer drei-, resp. viermaligen Erhebung und Ueberschiebung ganzer Formationsreihen, die sich nun direct in regelmässiger Wiederholung derselben Schichtenfolge, vom Muschelkalk oder Keuper bis zur Tertiärformation, überlagern. Die Schichten des jetzigen Plateaus bilden die Basis des Berges.

5. Bukten-Ober-Diegten. Hasenhübel: Hauptrogenstein. Fig. 4 und 8.

Noch mächtiger und selbstständiger entfaltet sich der in dem Homburger-Grat aus dem Nordabhang des Wiesenberges heraustretende Hauptrogenstein in seiner westlichen Fortsetzung, jenseits des Homburgerthales, im Hasenhübel, wo er einen regelmässigen ziemlich hohen Grat bildet, auf dessen südlicher Abdachung sich in ganz ähnlicher Weise die Bradford- und Oxfordkalke und darüber die tertiären

Conglomerate anlagern. Ebenso erhebt sich über diesen obern Formationen, als Fortsetzung des Wiesenberges, der gleichfalls südlich einfallende Muschelkalk des mächtigen Waltenberges (917 Meter), an den sich südlich ein zweiter kleinerer Muschelkalkgrat und dann die jurassischen Etagen und südlich hinter diesen noch einmal dieselbe Formationsreihe vom Muschelkalk oder Keuper bis zum Korallenkalk (die Hauensteinkette), in mehrere Parallelgräte aus einander fallend, sämmtliche mit südlichem Schichtenfall, in ähnlicher Weise, wie am Wiesenberg, an einander lagern. Dabei lehnen sich jeweilen hier wie dort, und so auch beim folgenden Kettengliede, die untern Schichten der südlichern Formationsreihe an die obersten der nächst nördlich vorliegenden an, und zwar in einer Weise, dass auch, wo keine natürlichen Profile sich darbieten, an einer wirklichen Ueberschiebung kaum gezweifelt werden kann.

Steigen wir von der Höhe des Hasenhübels gegen das Plateau von Känerkinden hinunter, so sehen wir schon über der mittlern Höhe des Nordabhanges die Schichten des Unteroolithes und obern Lias unter dem steilen Absturz von Hauptrogenstein hervorkommen und bald darauf, noch in ansehnlicher Höhe über dem bei Känerkinden beginnenden, deutlich nördlich ansteigenden Plateau begegnen wir den tertiären Conglomeraten oder Geröllen, und unter diesen den, namentlich westwärts, gegen Ober-Diegten zu, ansehnlich entwickelten Oxfordkalken mit ehedem ausgebeuteten Bohnerzbildungen. Ein hübsches natürliches Profil in der Thalspalte von Ober-Diegten, am Westabsturz des Hasenhübels, zeigt die Art und Stärke der Ueberschiebung, welche $1/4$ bis $1/3$ der südlichen Abdachung des letztern zu betragen scheint. — Am östlichen Abfall des Wiesenberges, südlich von Zeglingen, scheint die Ueberschiebung des Muschelkalkes über den Oxfordkalk noch viel beträcht-

licher gewesen zu sein. Die Schichten des Plateaus dringen tief südlich in die Thalspalten der Vorderkette ein.

Diese jüngern unter dem Unteroolith und Lias am Nordabhang des Hasenhübels in ansehnlicher Höhe über dem anstossenden Plateau hervortretenden Formationen entsprechen ohne Zweifel einem eingeklemmten und wahrscheinlich längs dieser Erhebungsspalte abermals gehobenen ehemaligen Randstück des Plateaus, obgleich auch hier wieder eine entsprechende Senkung des letztern angenommen werden kann. Hingegen habe ich nirgends die Spuren einer abermaligen Ueberschiebung dieses letztgehobenen Randstückes über das Plateau wahrgenommen. Entspricht dieses Randstück einer wirklichen neuen Erhebung, wie wahrscheinlich, so wäre diess die dritte, wenn der Hasenhübel und der Homburgergrat, wie wir gesehen, einer zweiten, und der Muschelkalk des Wiesenberges und Waltenberges einer ersten Erhebung entspricht. Da aber südlich von der dieser Muschelkalklinie angehörenden Formationsreihe sich noch eine weitere ähnliche Reihe, von Muschelkalk bis Korallenkalk (die Hauensteinkette), anschliesst, so würde diese letztere einer noch frühern Hebung entsprechen, welche dann als die erste zu bezeichnen wäre, wogegen dann die der Wiesenberglinie als die zweite, die der Hasenhübellinie als die dritte und die der jüngern Schichten an ihrem Nordabsturz als die vierte gelten würde.[1])

Wir können also in dem Basler Jura, das Plateau nicht mitgerechnet, wenigstens vier Hebungslinien un-

---

[1]) Da die Muschelkalkkette in zwei unmittelbar hinter einander folgende durch Keuper getrennte Parallelreihen zerfällt, so könnte man geneigt sein, dieselben zwei besondern Hebungen zuzuschreiben, wofür mehrere Gründe sprechen. Wir hätten dann fünf statt vier Hebungslinien. Die Annahme mehrmals wiederholter Hebungen kann diesen Beobachtungen zufolge keine Bedenken mehr erregen und wird noch fernere Bestätigung finden.

terscheiden, welche wahrscheinlich vier verschiedenen Hebungsepochen entsprechen und von denen die nördlichste, dem Plateau zunächst liegende die neuste, die südlichste gegen die Aare und Dünnern abfallende die älteste ist. Sämmtliche dieser Ketten haben sich auf Kosten des einstigen südlich viel weiter ausgedehnten Plateaus gebildet, dessen Südrand hiedurch um eben so viel, als die Ausdehnung der abgebrochenen und gehobenen einstigen Randstücke betrug, successive reducirt worden ist.

Die Frage, ob diese Ansichten von der Bildung unseres Basler Jura auch vereinbar sind mit dem Bau der westlichen Ketten im Solothurner-, Berner- und Neuchateler-Jura, worüber wir bereits eine Anzahl trefflicher Arbeiten besitzen, mag einer spätern Untersuchung vorbehalten bleiben. Einstweilen bin ich auf Einwürfe von meinen geologischen Freunden, welche diese Theile des Jura weit besser als ich kennen, gefasst. Nur so viel mag vorläufig erinnert werden, dass die Beschaffenheit des Jurazuges in seiner südwestlichen Fortsetzung, in der unter andern die bei uns ganz fehlenden Kreidegebilde auftreten, sich wesentlich ändert, und dass nicht nur die parallel hinter einander laufenden Ketten, wie ich zu zeigen versucht, sondern auch ihr Längsverlauf in der langen Erstreckung des Jura verschiedenen Erhebungsepochen und wohl auch verschiedenartigen Hebungskräften zu entsprechen scheinen.

Von dem nordöstlichen Absturz des Hasenhübels, bei Bukten, hat sich ein mächtiges Randstück von Hauptrogenstein abgelöst und ist nordwärts, mit nördlichem Schichtenfall, gegen die Thalspalte von Bukten gerutscht, nun ein kleines Seitenthälchen (mit Liasboden) mit dem stehen gebliebenen jetzigen Nordrand bildend. Am Fusse dieses Nordrandes kommen die groben Trümmer des Unteroolithes

mit Ammonites Murchinsonæ hervor. Neulich fand ich unter diesen Trümmern, noch im Gestein sitzend, ein mehr als fusslanges Bruchstück der Kinnlade (beide Seiten noch in ihrer natürlichen Lage) und einige andere Knochenfragmente eines riesigen Sauriers, die einem Thiere angehört haben mussten, das an Grösse die Ichthyosauren des schwäbischen Lias wahrscheinlich bedeutend übertraf.

6. Ober-Diegten-Benwyl. Sagenwald, 860 Meter: Hauptrogenstein. Fig. 5.

Ganz analoge Verhältnisse, wie am Hasenhübel, dieselben Formationen über, dieselben unter dem Hauptrogenstein, wie dort, nur mit dem Unterschied, dass dieser letztere hier noch bedeutend höher sich erhebt, so dass noch über der mittleren Höhe des Nordabhangs nicht nur die Schichten des Unteroolithes und Lias, sondern auch die bunten Mergel des Keupers auf der Westseite, Benwyl zu, hervorkommen. Unmittelbar darunter stösst man auf die rothen siderolithischen Thone mit den Steinkernen einer tertiären Helix-Art, ähnlich Helix Ramondi, und roth gefleckten dichten Oxfordkalke, welche in beträchtlicher Höhe über dem jetzigen Plateau emporragen. Dasselbe ist mit den tertiären Conglomeraten der Fall, die etwas mehr östlich von jener Stelle, scheinbar unterhalb der Oxfordkalke (Fig. 5), wohl in Folge späterer Senkungen, zum Vorschein kommen.[1]) Dann folgen Bradford und der Hauptrogenstein,

[1]) Das Profil, Fig. 5, wurde treu nach dem wirklichen Erfund aufgenommen, der die tertiären Conglomerate unterhalb der Oxfordkalke zeigt. Weiter östlich an demselben Nordabhang des Sagenwaldes, Diegten zu, erscheinen die tertiären Conglomerate in grosser Höhe unter den Toarcien- oder den Liasletten hervorkommend und überlagern hier in regelmässiger Stellung die weiter unten, gleichfalls stark siderolitisch gerötheten Oxfordkalke mit ansehnlichen Ablagerungen rother Bohnerzthone. Die ab-

Lagerungsverhältnissen, wie am Siegberg, natürlich mit südlichem Schichtenfall, in die vorderste Reihe. Hinter ihm schliesst sich, wie bei den bisher betrachteten Muschelkalkgliedern, und gleichfalls durch eine Einschiebung von Keuper und wahrscheinlich auch Lias von ihm getrennt, ein zweiter kleinerer Grat dieser Formation an, auf den dann, erst mit starkem südlichen Einfallen, dieselben Formationsreihen, wie hinter der Hohen Stelle folgen. Ob die beiden Parallelreihen unserer Muschelkalkkette nur Einer Erhebung entsprechen, wie bisher und auch oben angenommen worden, oder zweien, was wahrscheinlicher, müssen fernere Untersuchungen entscheiden. Die südlichere Reihe wäre dann hier ausnahmsweise die jüngere Erhebung.

Steigen wir an dem steilen Nordabsturz des Dielenberges hinunter, so sehen wir in beträchtlicher Höhe über dem anstossenden Plateau die bunten Mergel und Dolomite des Keupers unter dem Muschelkalk hervorkommen, in deren unmittelbarer Nähe wir zugleich zahlreiche grobe Trümmerhaufen und dunkelgraue Letten mit den Versteinerungen des untern und mittlern Lias allenthalben vorfinden. Diese Liasschichten habe ich bisher noch nicht deutlich anstehend gefunden, daher ihre Lagerung noch unbestimmt bleibt. Jedenfalls stehen sie mit dem unter dem Muschelkalk hervortretenden Keuper in unmittelbarer Berührung. Beide mögen den gleichnamigen Formationen am mittlern Nordabhang des Sagenwaldes entsprechen. Wenige Schritte weiter unten treten, noch in merklicher Höhe über dem Plateau, die tertiären Gerölle und Conglomerate an die Oberfläche, welche zugleich die Decke des Plateau selbst und seiner seitlichen Abhänge, fast bis zu den anliegenden Thalgründen hinunter, bilden. . Das nächst anliegende Plateau zeigt hier, wie auch dasjenige nördlich vom Sagenwald und vom Hasenhübel, mehrere starke Depressionen, die weniger von oberflächlicher Erosion, als von wirklichen

wiederholt im Plateaugebiet nachgewiesen wurde. Ein zweiter nördlich einfallender Rogensteingrat, die der Südflanke fast ebenbürtige Nordflanke der Hauensteinkette, folgt unmittelbar südlich auf den Belchengrat. Beide nördlich einfallende Gräte, die sich als die Nordflanken der genannten Ketten weithin nach Westen verfolgen lassen, verlieren sich bald gegen Osten, der erstere schon bei Eptingen, der letztere bei Hauenstein, während die Südflanke der Hauensteinkette mit constantem Südfallen weit nach Osten durch den Canton Aargau bis über Holderbank hinaus fortsetzt.

Wahrscheinlich hat in dem Sagenwald die grösste Erhebung des Hauptrogensteins unserer Vorderkette, und hiemit auch der südlich dahinter liegenden Kettenglieder stattgefunden, und wenn der südlich über ihm emporragende Muschelkalk der „Hohen Stelle“ die absolute Höhe des Wiesenberges nicht übertrifft, ja nicht einmal erreicht, so müssen wir diess einer spätern Senkung, resp. einem Hinuntergleiten des Muschelkalkes auf der südlichen Abdachung des Sagenwaldes zuschreiben, wovon sich unzweifelhafte Spuren nachweisen lassen.

Wie am Hasenhübel und andern Gliedern unserer Vorkette, so bemerken wir auch am Grat des Sagenwaldes, sowohl an seinem östlichen, als seinem westlichen Absturz zu, eine Einsenkung, indem diese beiden äussersten Enden des Grates, ihrer seitlichen Unterlage theilweise beraubt, sich abgelöst und nach der Thalspalte zu gesenkt haben.

7. *Benwyl-Niederdorf. Dielenberg, 798 Meter: Muschelkalk. Fig. 6.*

In diesem dem Sagenwald nächstfolgenden Gliede tritt nicht, wie man erwarten sollte, abermals der Hauptrogenstein, sondern der Muschelkalk, und zwar unter ähnlichen

auffinden, eben so wenig deutliche Reste von Lias und Keuper am Nordfuss des Muschelkalkes, wie solche in ähnlicher Stellung unter dem Muschelkalk des Wiesenberges hervorkommen. Der Ueberlagerung des Muschelkalkes über dem Hauptrogenstein bei Oltingen und dessgleichen bei Häfelfingen hat Herr Rathsherr P. Merian schon vor bald vierzig Jahren (Beiträge zur Geognosie Bd. I, S. 91) erwähnt.

3. Zeglingen-Häfelfingen. Wiesenberg, 1005 Meter: Muschelkalk. Fig. 2.

Die westliche Fortsetzung des Siegberges, jenseits der Thalspalte von Zeglingen, deren Hintergrund gleichfalls einen Circus von Muschelkalk mit prächtigen Gypsstöcken darstellt, bildet der, das anliegende Plateau von Rüneberg um mehr als 400 Meter überragende, mächtige Wiesenberg. Die steile obere Hälfte seines Nordabfalles wird von Muschelkalk gebildet, der seine Trümmer weit über den sanft abgeflachten untern Abhang sendet und so die darunter liegenden Formationen verbirgt und die Erkennung ihrer Lagerungsverhältnisse nicht wenig erschwert.

Das Plateau von Rüneberg, aus Hauptrogenstein bestehend, fällt mit seiner Decke von Bradford- und Oxfordkalken, und stellweise von tertiären Ablagerungen, sanft, jedoch sehr merklich gegen, resp. unter den Fuss des Wiesenberges ein, von demselben theilweise noch durch eine tiefe, enge, in den Hauptrogenstein eingeschnittene Thalspalte getrennt, in welche sich ein hübscher Wasserfall ergiesst.

Steigen wir von diesem Thälchen (dem Anfang des Ostergauthales), das den untersten Nordfuss des Wiesenberges bildet, gegen den mittlern Abhang an, so finden wir in regelmässiger Reihenfolge von unten nach oben Hauptrogenstein, Bradfordkalk, Oxfordkalk und tertiäre Conglo-

merate, die alle offenbar nur die Fortsetzung der entsprechenden fast gleich hohen Schichten des Rüneberger-Plateaus sind und zusammen einen flach gewölbten Vorsprung bilden. Darüber folgen abermals, in ansehnlicher Höhe über dem Plateau, Hauptrogenstein, Bradfordkalk, Oxfordkalk und tertiäre, mit glacialen vermengte, Gerölle, die zusammen eine zweite Wiederholung der ganzen Schichtenreihe bilden, meist aber nur durch zerstreute Trümmer, theilweise von den ausgedehnten Schutthalden des Muschelkalkes bedeckt, die Stelle ihrer Lagerung verrathen. Manche dieser Trümmer sind auch weiter hinunter gerutscht und haben sich mit denjenigen der untern Schichtenfolge vermengt, wodurch die genauere Bestimmung der Lagerungsverhältnisse sehr erschwert wird, und erst durch Vergleichung mit den nächstfolgenden Kettengliedern sich mit grösserer Sicherheit ausführen lässt, wie wir sofort sehen werden.[1]) Ueber den genannten Geröllen treten an mehreren Stellen des Nordabhanges in bedeutender Höhe über dem Plateau, beim Apprach auch in geringerer Höhe, die Trümmer der verschiedenen Liasetagen und des Toarcien, sowie die bunten Mergel des Keupers zu Tage, doch nirgends in grössern Massen anstehend, dass man die gegenseitige Lagerung dieser Schichten mit Sicherheit festsetzen könnte. Unmittelbar darüber folgt dann der Muschelkalk, der, mit südlich fallenden Schichten, das oberste Drittheil des Nordabhanges und hiemit auch den Scheitel, sowie den Südabhang des Wiesenberges bildet. Wir werden in ähnlicher Weise auch am Dielenberg und Tittertergrat die Schichten des Lias und

---

[1]) Sowohl hier, als an zahlreichen andern Stellen in unserm Jura, sind selbst die Trümmerhalden bis auf wenige vereinzelte Spuren ganz unter der Vegetationsdecke verborgen, welche bei der fortschreitenden Urbarmachung des Bodens sich immer mehr ausdehnt.

Keupers unter dem Muschelkalk hervortreten sehen, was für eine völlige Umstürzung der ganzen Formationsreihe sprechen könnte, wie Hr. Rathsherr P. Merian schon längst beim Wiesenberg angenommen hat. Allein der Bau der westlich folgenden analogen Kettenglieder deutet, wie wir sehen werden, eher auf eine blosse Erhebung und Ueberschiebung der tiefern Formationen über die jüngern nicht emporgehobenen, als auf eine wirkliche Umstürzung. Wir geben also für unsere ganze Vorderkette der Theorie der Senkungen und Hebungen nach Längsspalten (Failles) vor derjenigen der Faltungen den Vorzug.

4. Häfelfingen-Buckten. Wiesenberg: Muschelkalk. Homburger-Schlossberg: Hauptrogenstein. Fig. 3.

Man könnte über die Bedeutung der im vorigen Abschnitt erwähnten, unter der Decke von Muschelkalk am mittlern Nordabhang des Wiesenberges hervortretenden jüngern Formationen nebst Hauptrogenstein, die ich als das unter dem Muschelkalk eingeklemmte und bei einer zweiten Hebung emporgehobene Randstück des frühern Plateaus betrachte, im Zweifel sein, wenn nicht, glücklicher Weise für den Forscher, dieser Hauptrogenstein sammt den darüber liegenden jüngern Formationen im westlichen Verlauf dieses Nordabhangs, nahe oberhalb Häfelfingen, als ein gesonderter Grat aus dem Körper des Wiesenberges heraus träte. Dieser Grat erhebt sich bald zu ansehnlicher Höhe über das mit Oxfordkalk und tertiären Geröllen bedeckte kleine Plateau, und trägt auf seinem westlichen Abfall die Ruinen des Homburger Schlosses. Seine Rogensteinschichten fallen ziemlich steil südlich ein. Auf ihrer südlichen Abdachung sind daher die darüber gelagerten Bradford- und Oxfordkalke sammt ihrer Decke von tertiären Conglomeraten ins anliegende Hochthälchen, oberhalb Läufelfingen, hinunter gerutscht, und werden nun unmittel-

bar von den mächtigen Muschelkalktrümmern des darüber emporragenden Nordabsturzes des Wiesenberges bedeckt. Doch verrathen einzelne Trümmer, dass auch hier direct unter dem Muschelkalk die Schichten des Keupers und Lias hervorkommen. Betrachten wir diese Lias- und Keuperreste als die Basis einer dritten Wiederholung derselben Formationsreihe, deren obere Glieder (Hauptrogenstein u. s. w.) in die Tiefe der Hebungsspalte unter den Muschelkalk hinunter gerutscht sind und nun nicht mehr zu Tage treten, so würde mit dem darüber gelagerten Muschelkalk, der den Rücken des Wiesenberges bildet, eine vierte Formationsreihe beginnen, deren einzelne Glieder in mehrere Gräte, sämmtlich südlich einschiessend, aus einander fallen, und an welche sich dann noch gleichfalls mit südlichem Schichtenfall eine fünfte Schichtenreihe, von Muschelkalk oder Keuper bis Ober-Jura, bis zur Aare in ähnlicher Weise mit mehreren Parallelgräten, die der Hauensteinkette angehören, anschliesst. Der Wiesenberg verdankt demnach seine bedeutende Höhe, ganz ähnlich wie der Pilatus, einer drei-, resp. viermaligen Erhebung und Ueberschiebung ganzer Formationsreihen, die sich nun direct in regelmässiger Wiederholung derselben Schichtenfolge, vom Muschelkalk oder Keuper bis zur Tertiärformation, überlagern. Die Schichten des jetzigen Plateaus bilden die Basis des Berges.

5. Bukten-Ober-Diegten. Hasenhübel: Hauptrogenstein. Fig. 4 und 8.

Noch mächtiger und selbstständiger entfaltet sich der in dem Homburger-Grat aus dem Nordabhang des Wiesenberges heraustretende Hauptrogenstein in seiner westlichen Fortsetzung, jenseits des Homburgerthales, im Hasenhübel, wo er einen regelmässigen ziemlich hohen Grat bildet, auf dessen südlicher Abdachung sich in ganz ähnlicher Weise die Bradford- und Oxfordkalke und darüber die tertiären

Conglomerate anlagern. Ebenso erhebt sich über diesen obern Formationen, als Fortsetzung des Wiesenberges, der gleichfalls südlich einfallende Muschelkalk des mächtigen Waltenberges (917 Meter), an den sich südlich ein zweiter kleinerer Muschelkalkgrat und dann die jurassischen Etagen und südlich hinter diesen noch einmal dieselbe Formationsreihe vom Muschelkalk oder Keuper bis zum Korallenkalk (die Hauensteinkette), in mehrere Parallelgräte aus einander fallend, sämmtliche mit südlichem Schichtenfall, in ähnlicher Weise, wie am Wiesenberg, an einander lagern. Dabei lehnen sich jeweilen hier wie dort, und so auch beim folgenden Kettengliede, die untern Schichten der südlichen Formationsreihe an die obersten der nächst nördlich vorliegenden an, und zwar in einer Weise, dass auch, wo keine natürlichen Profile sich darbieten, an einer wirklichen Ueberschiebung kaum gezweifelt werden kann.

Steigen wir von der Höhe des Hasenhübels gegen das Plateau von Känerkinden hinunter, so sehen wir schon über der mittlern Höhe des Nordabhanges die Schichten des Unteroolithes und obern Lias unter dem steilen Absturz von Hauptrogenstein hervorkommen und bald darauf, noch in ansehnlicher Höhe über dem bei Känerkinden beginnenden, deutlich nördlich ansteigenden Plateau begegnen wir den tertiären Conglomeraten oder Geröllen, und unter diesen den, namentlich westwärts, gegen Ober-Diegten zu, ansehnlich entwickelten Oxfordkalken mit ehedem ausgebeuteten Bohnerzbildungen. Ein hübsches natürliches Profil in der Thalspalte von Ober-Diegten, am Westabsturz des Hasenhübels, zeigt die Art und Stärke der Ueberschiebung, welche $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der südlichen Abdachung des letztern zu betragen scheint. — Am östlichen Abfall des Wiesenberges, südlich von Zeglingen, scheint die Ueberschiebung des Muschelkalkes über den Oxfordkalk noch viel beträcht-

licher gewesen zu sein. Die Schichten des Plateaus dringen tief südlich in die Thalspalten der Vorderkette ein.

Diese jüngern unter dem Unteroolith und Lias am Nordabhang des Hasenhübels in ansehnlicher Höhe über dem anstossenden Plateau hervortretenden Formationen entsprechen ohne Zweifel einem eingeklemmten und wahrscheinlich längs dieser Erhebungsspalte abermals gehobenen ehemaligen Randstück des Plateaus, obgleich auch hier wieder eine entsprechende Senkung des letztern angenommen werden kann. Hingegen habe ich nirgends die Spuren einer abermaligen Ueberschiebung dieses letztgehobenen Randstückes über das Plateau wahrgenommen. Entspricht dieses Randstück einer wirklichen neuen Erhebung, wie wahrscheinlich, so wäre diess die dritte, wenn der Hasenhübel und der Homburgergrat, wie wir gesehen, einer zweiten, und der Muschelkalk des Wiesenberges und Waltenberges einer ersten Erhebung entspricht. Da aber südlich von der dieser Muschelkalklinie angehörenden Formationsreihe sich noch eine weitere ähnliche Reihe, von Muschelkalk bis Korallenkalk (die Hauensteinkette), anschliesst, so würde diese letztere einer noch frühern Hebung entsprechen, welche dann als die erste zu bezeichnen wäre, wogegen dann die der Wiesenberglinie als die zweite, die der Hasenhübellinie als die dritte und die der jüngern Schichten an ihrem Nordabsturz als die vierte gelten würde.[1])

Wir können also in dem Basler Jura, das Plateau nicht mitgerechnet, wenigstens vier Hebungslinien un-

---

[1]) Da die Muschelkalkkette in zwei unmittelbar hinter einander folgende durch Keuper getrennte Parallelreihen zerfällt, so könnte man geneigt sein, dieselben zwei besondern Hebungen zuzuschreiben, wofür mehrere Gründe sprechen. Wir hätten dann fünf statt vier Hebungslinien. Die Annahme mehrmals wiederholter Hebungen kann diesen Beobachtungen zufolge keine Bedenken mehr erregen und wird noch fernere Bestätigung finden.

erfolgte, und dass er sich jedenfalls auch seitlich ausbreiten musste. Warum die Wirkung dieses plutonischen Druckes sich nicht gleichmässig gegen Norden, wie gegen Süden ausbreitete, und warum die Bildung unserer Ketten mehr einem südlichen Seitendruck zu entsprechen scheint, diese Frage werde ich in dem folgenden Abschnitt zu lösen versuchen.

C. Beziehungen zwischen unserm Plateau und dem Schwarzwald.

(Siehe Tafel I, Fig. 8.)

Was ist unser Basler Plateau, wovon das Aargauer die unmittelbare östliche Fortsetzung bildet, geologisch gesprochen? Antwort: Dieses ganze Plateaugebiet ist nichts anderes als der südliche Mantel von Sedimentgesteinen des hier südlich gegen den Rhein vordringenden Massivs des Schwarzwaldes. Mit Befriedigung erfuhr ich, seitdem ich diese Ueberzeugung vor der naturforschenden Gesellschaft ausgesprochen habe, dass mein werther Freund, Herr Prof. Lang in Solothurn, zu demselben Resultat gekommen ist (siehe Verhandlungen der schweiz. Ges. in Trogen, 1857), und fand darin eine willkommene Bestätigung meiner Ansicht. Diese Annahme erscheint so einfach und einleuchtend, dass gewiss auch schon andere Geologen, die unser Gebiet durchstreift, sie ausgesprochen haben, obgleich ich mich keiner darauf bezüglichen Stelle erinnere. Eine Reihe von Lagerungsverhältnissen und geologischen Vorkommnissen finden hiedurch ihre Erklärung: Daher der vorherrschende sanfte Südfall der wenig geneigten Plateauschichten, daher das dem südlichen Vordringen des Schwarzwaldmassivs entsprechende Vordringen der tiefern, dem Kern von Granit und Gneiss zunächst angelagerten, Formationen über den Rhein: des Muschelkalkes schon von Augst, besonders aber von Rheinfelden an, tief nach Süden in unser Plateaugebiet hin-

ein bis nach Wintersingen; des bunten Sandsteins, bereits von Rheinfelden am linken Rheinufer auftretend, bei Zeiningen und Mumpf in ziemlicher Entfernung südlich vom Rhein zu Tage gehend. Von der genannten Westgrenze an bildet der Muschelkalk die Hauptmasse des Aargauer Plateaus bis gegen Waldshut. Er dringt gerade da am weitesten gegen Süden vor, von Buus an, an der Ostgrenze des Cantons Basel, über Wegenstetten und Schüpfart, gerade da, wo direct nördlich davon, unweit westlich von Säckingen, der Granit- und Gneisskern des Schwarzwaldes bis an den Rhein vorgedrungen ist.[1]) An der Südgrenze dieses nördlichen Muschelkalk-Plateaus legen sich dann schon in der östlichen Hälfte des Cantons Basel, vom Ufer der Ergolz an, bei Giebenach, Arisdorf, Magden, Maisprach, Buus, Hemmiken, dann im Aargau bei Wegenstetten, Schüpfart, Oeschgen und so weiter ostwärts bis gegen Zurzach, die bunten Mergel des Keupers und südlich davon, darüber, die schwarzen Letten und Kalke des Lias, über den Muschelkalk an, als ein langes, schmales, von Ost nach West sich erstreckendes Band die Decke bildend und im Süden allenthalben von den steilen und mächtigen Nordabstürzen des Hauptrogensteins begrenzt. Dieser mannigfach zer-

[1]) Umgekehrt beginnen gerade da — westlich von der Ergolz — der Oxfordkalk und Korallenkalk des Gempenplateaus und der benachbarten Höhen sich weit nach Norden vorzustrecken, wo, am Westabfall des Schwarzwaldes, der Muschelkalk sich gegen Norden zurückzieht. Auch für den blossen Beschauer ändert sich der landschaftliche Charakter westlich von dieser Grenzlinie. Die Landschaft wird entschieden pittoresker und anmuthiger. Ich mache hier nur auf den malerischen Westabsturz des Korallenkalkriffes des Gempenplateaus, mit der grünen Terrasse von Nuglar und St. Pantaleon, aufmerksam. Der landschaftliche Unterschied zwischen östlichem und westlichem Plateaugebiet ist auffallend.

stückelte und ausgezackte Zug von Hauptrogenstein lässt sich gleichfalls von dem Ufer der Ergolz an durch das östliche Baselbiet, wo er noch den Plateaucharakter trägt, und durch das nördliche Aargau, wo er, allmählig immer höher ansteigend, Kettencharakter annimmt, bis nach Zurzach verfolgen, allenthalben von dem an seinem Nordfuss über dem Muschelkalk vorliegenden schmalen, ebenso vielfach gezackten, Lias- und Keuperband begleitet. Wir werden finden, dass dieser Zug sich da mächtiger zu erheben beginnt und zur deutlich ausgesprochenen Kette wird, wo nördlich davon der Granit und Gneiss bis an den Rhein und in Folge dessen auch der Muschelkalk des Aargauer und Basler Plateaus am weitesten gegen Süden vordringen.

Diese sogenannte Hauptrogensteinkette bildet demnach keine besondere Erhebungslinie, sondern gehört sammt den südlich davon angelagerten oberjurassischen und tertiären Formationen derselben Formationsreihe an, wie der Muschelkalk des nördlichen Plateaus, der nur das unterste Glied dieser Reihe bildet, und von dem Hauptrogenstein nur in Folge der Mächtigkeit der darüber gelagerten Formationen so ansehnlich überragt wird. Die Abhängigkeit des ganzen Zuges vom südlich vordringenden Massiv des Schwarzwaldes bedarf nach dem Gesagten keines nähern Nachweises mehr. Daher denn auch die beträchtliche Erhebung des Hauptrogensteins schon an der Westgrenze des Zuges, östlich von der Ergolz, im Canton Basel, wo er noch deutlich den Plateaucharakter trägt, aber bereits in der Masse des Siegmund bei Liestal, des Limberges bei Hersberg, der Sissacherfluh, des Hühnersedels, des Staufenberges und Farnsberges zu einer Höhe von 600 bis 750 Meter emporsteigt, also das früher betrachtete westliche und südliche Plateaugebiet des Cantons Basel um 100 bis 200 Meter überragt. Daher überhaupt der Unterschied zwischen dem östlichen und westlichen, und zwischen dem

nördlichen und südlichen Theil des Plateaugebietes. In seiner östlichen Fortsetzung im Canton Aargau nimmt der Zug, ohne im Hauptrogenstein jene Höhen zu überschreiten (der östlich nächstfolgende Thiersteinberg hat, wie der Farnsberg, 750 Meter), doch immer deutlicher den Kettencharakter mit deutlich vorwaltendem südlichen Schichtenfall an. Man könnte den ganzen Zug mit dem nördlich an den Rhein stossenden, dazu gehörenden, Muschelkalk-Plateau den Rheinzug nennen. Der Rheinzug wäre demnach sammt dem ganzen Plateaugebiet eine Vorkette des südlichen Schwarzwaldes, die sich mit Plateaucharakter sanft gegen Süden abflacht, bis da, wo sich die Ketten des Jura auf Kosten ihres Südrandes erhoben haben. Sonst steht jene Vorkette des Schwarzwaldes mit dem Jurazug in keiner weitern Beziehung und ist ihre vom Schwarzwald abhängige Erhebung ohne Zweifel bedeutend älter, als die selbst der ältesten Ketten des Basler Jura. Topographen würden wahrscheinlich den Rheinzug noch zum Jura rechnen.[1] Wir könnten unsere Schwarzwaldkette, mit Plateaucharakter im östlichen Baselbiet, vielleicht noch westlich jenseits der Ergolz auffinden und ihre Fortsetzung in dem über 600 Meter hohen Rogenstein des Pratteler-Horns und der Winterhalde (oberhalb Mönchenstein) erkennen, wo sie am Birsthal definitif zu Ende geht. Die Spitze des Wiesenberges bietet einen lehrreichen Ueberblick über unsere vom Schwarzwald abhängige Plateau-Kette. Wir können die Nordgrenze des vormaligen Jurameeres längs der schon oben bezeichneten Südgrenze

---

[1]) Der Randen bei Sckaffhausen und die schwäbische Alp bilden augenscheinlich die Fortsetzung unseres Rheinzuges und gehören demnach nicht unsern Juraketten, sondern dem Schwarzwald an.

stückelte und ausgezackte Zug von Hauptrogenstein lässt sich gleichfalls von dem Ufer der Ergolz an durch das östliche Baselbiet, wo er noch den Plateaucharakter trägt, und durch das nördliche Aargau, wo er, allmählig immer höher ansteigend, Kettencharakter annimmt, bis nach Zurzach verfolgen, allenthalben von dem an seinem Nordfuss über dem Muschelkalk vorliegenden schmalen, ebenso vielfach gezackten, Lias- und Keuperband begleitet. Wir werden finden, dass dieser Zug sich da mächtiger zu erheben beginnt und zur deutlich ausgesprochenen Kette wird, wo nördlich davon der Granit und Gneiss bis an den Rhein und in Folge dessen auch der Muschelkalk des Aargauer und Basler Plateaus am weitesten gegen Süden vordringen.

Diese sogenannte Hauptrogensteinkette bildet demnach keine besondere Erhebungslinie, sondern gehört sammt den südlich davon angelagerten oberjurassischen und tertiären Formationen derselben Formationsreihe an, wie der Muschelkalk des nördlichen Plateaus, der nur das unterste Glied dieser Reihe bildet, und von dem Hauptrogenstein nur in Folge der Mächtigkeit der darüber gelagerten Formationen so ansehnlich überragt wird. Die Abhängigkeit des ganzen Zuges vom südlich vordringenden Massiv des Schwarzwaldes bedarf nach dem Gesagten keines nähern Nachweises mehr. Daher denn auch die beträchtliche Erhebung des Hauptrogensteins schon an der Westgrenze des Zuges, östlich von der Ergolz, im Canton Basel, wo er noch deutlich den Plateaucharakter trägt, aber bereits in der Masse des Siegmund bei Liestal, des Limberges bei Hersberg, der Sissacherfluh, des Hühnersedels, des Staufenberges und Farnsberges zu einer Höhe von 600 bis 750 Meter emporsteigt, also das früher betrachtete westliche und südliche Plateaugebiet des Cantons Basel um 100 bis 200 Meter überragt. Daher überhaupt der Unterschied zwischen dem östlichen und westlichen, und zwischen dem

nördlichen und südlichen Theil des Plateaugebietes. In seiner östlichen Fortsetzung im Canton Aargau nimmt der Zug, ohne im Hauptrogenstein jene Höhen zu überschreiten (der östlich nächstfolgende Thiersteinberg hat, wie der Farnsberg, 750 Meter), doch immer deutlicher den Kettencharakter mit deutlich vorwaltendem südlichen Schichtenfall an. Man könnte den ganzen Zug mit dem nördlich an den Rhein stossenden, dazu gehörenden, Muschelkalk-Plateau den Rheinzug nennen. Der Rheinzug wäre demnach sammt dem ganzen Plateaugebiet eine Vorkette des südlichen Schwarzwaldes, die sich mit Plateaucharakter sanft gegen Süden abflacht, bis da, wo sich die Ketten des Jura auf Kosten ihres Südrandes erhoben haben. Sonst steht jene Vorkette des Schwarzwaldes mit dem Jurazug in keiner weitern Beziehung und ist ihre vom Schwarzwald abhängige Erhebung ohne Zweifel bedeutend älter, als die selbst der ältesten Ketten des Basler Jura. Topographen würden wahrscheinlich den Rheinzug noch zum Jura rechnen.[1] Wir könnten unsere Schwarzwaldkette, mit Plateaucharakter im östlichen Baselbiet, vielleicht noch westlich jenseits der Ergolz auffinden und ihre Fortsetzung in dem über 600 Meter hohen Rogenstein des Pratteler-Horns und der Winterhalde (oberhalb Mönchenstein) erkennen, wo sie am Birsthal definitif zu Ende geht. Die Spitze des Wiesenberges bietet einen lehrreichen Ueberblick über unsere vom Schwarzwald abhängige Plateau-Kette. Wir können die Nordgrenze des vormaligen Jurameeres längs der schon oben bezeichneten Südgrenze

---

[1] Der Randen bei Sckaffhausen und die schwäbische Alp bilden augenscheinlich die Fortsetzung unseres Rheinzuges und gehören demnach nicht unsern Juraketten, sondern dem Schwarzwald an.

von Muschelkalk und Keuper von Giebenach unweit der Ergolz bis über Koblenz hinaus an den Rhein verfolgen, obgleich spätere Erosionen diese Grenze etwas modifizirt haben mögen.

Nehmen wir die geologischen Karten der Cantone Basel und Aargau vor uns, so sehen wir vom bunten Sandstein an, an der Nordgrenze des Rheins, gegen Süden zu, successive in parallelen Zügen oder Bändern allmählig die jüngern Formationen, und zwar in regelmässiger Reihenfolge, südlich hinter einander auftreten, erst Muschelkalk, dann Keuper, Lias, Hauptrogenstein, der die Hauptmasse des Rheinzuges bildet, und an den sich südwärts die obern jurassischen Formationen (die Lacunosa-, Effinger-, Geissberger- und Cidaritenschichten von Mösch, im Canton Aargau), und zuletzt, am Südrand, die Tertiärformationen anschliessen, welche unmittelbar unter die tiefsten Etagen der anstossenden nördlichsten Jurakette einfallen. Ohne Zweifel entspricht dieses successive Auftreten, erst der ältern, dann der jüngern Formationen, von Norden nach Süden, eben so vielen durch lange geologische Perioden successive eben so oft wiederholten Hebungen oder einer allmähligen sehr lange dauernden Hebung des südlichen Schwarzwaldes, dessen Vorkette diese ganze dem Rheinzug angehörige Formationsreihe bildet. Die Schichten dieses Plateau-Kettenzuges sind viel zu wenig geneigt, als dass wir das Heraustreten seiner tiefern Formationen an die Oberfläche einer einmaligen Erhebung, wie bei den einzelnen Juraketten, zuschreiben könnten. Die horizontalen Begrenzungslinien der einzelnen Formationszüge sind vielfach gewunden und zerstückelt, wohl in Folge späterer Spaltungen, Senkungen und Erosionen, beim Rogensteinzug, der gegen Norden zahlreiche Ausläufer aussendet, hauptsächlich durch Ablösung grösserer Randstücke des Nord-

randes, so wahrscheinlich auch beim Sonnenberg, welcher ungewöhnlich weit nordwärts über die Vorderlinie des Rogensteinzuges hinaus vordringt. Jedoch lässt sich die Zusammengehörigkeit der einzelnen, nun isolirten, Bruchstücke dieser Formationsstreifen, so namentlich des Rogensteinzuges, leicht erkennen, und aus ihrer Zugsrichtung darthun, warum die nördlichsten Plateaustücke noch keinen Hauptrogenstein, die nächst südlichen noch keinen Oberjura, und erst die noch südlichern Tertiärgebilde tragen, und warum die Mächtigkeit dieser Formationen gegen Norden abnimmt und gegen Süden anschwillt. Die Senkung des ganzen Plateaugebietes gegen Süden hält dieser Anschwellung der Schichtenmächtigkeit in der gleichen Richtung einigermassen das Gleichgewicht. Die Höhen unserer einzelnen Plateaus lassen sich hiemit, von spätern unerheblichen Senkungen abgesehen, zum Voraus aus diesen beiden Faktoren bestimmen. Hieraus erklärt sich z. B. die bedeutende Erhebung der Sissacherfluh und der benachbarten Höhen, sowie das beträchtliche Ansteigen ihrer tiefern Formationen in den Thalspalten. Die sorgfältig geologisch colorirte Karte des Cantons Aargau von Herrn Casimir Mösch, begleitet von seiner schönen, in den schweizerischen Denkschriften erschienenen, Monographie giebt hier treffliche Aufschlüsse.

Der lange und breite Dinkelsberg, zwischen Wiesenthal und Rheinthal, hauptsächlich aus Muschelkalk bestehend, unter dem an mehreren Stellen seines Fusses der bunte Sandstein hervorkommt, ist augenscheinlich nichts anderes als die nördliche Fortsetzung unseres Plateaugebietes. Nördlich vom Wiesenthal, zwischen Steinen und Schopfheim, tritt dann, wie uns die geologische Karte und Beschreibung des südlichen Schwarzwaldes von Hrn. Rathsherrn P. Merian zeigt, vorherrschend der bald höher ansteigende bunte Sandstein auf, welcher sich an die nörd-

lich hinter ihm sich mächtig erhebenden Granitberge des Schwarzwaldes anschliesst. Siehe Fig. 8.[1])

Ziehen wir eine Linie von Nord nach Süd längs dem Westabfall des Schwarzwaldes, wo sich die westlichen Vorhügel von Hauptrogenstein an die Triasgebilde anlegen, also etwa von Müllheim über Liel, etwas östlich von Basel, vorbei, längs der Birs hinauf bis Grellingen, so bezeichnet diese Linie die Westgrenze unseres Plateaugebietes. Wir sehen daraus, dass diese Westgrenze des Plateaus genau mit derjenigen des Schwarzwaldes zusammen fällt, ein Beweis mehr von der Zugehörigkeit des erstern zu letzterm. Ziehen wir eine zweite Linie, längs dem Westabfall des Dinkelberges, also längs der Westgrenze des bis an den Rhein vordringenden Muschelkalk-Plateaus, das hier die Decke des Schwarzwald-Massivs bildet, etwa von Lörrach über das Grenzacher-Horn, so trifft die südliche Verlängerung dieser Grenzlinie, zugleich die Ostgrenze des weit nach Norden vordringenden Korallenkalkes des Gempenplateaus, die Gegend von Reigoldswyl und Zyfen, wo wir in der Verfolgung der vordersten Jurakette von Osten

---

1) Ein Blick auf die Studer-Escher'sche Karte lehrt, dass der Rhein zwischen Basel und Waldshut den südlichen Muschelkalkmantel des Schwarzwaldes der Länge nach mitten durchschneidet, ein eigentliches Spaltenthal darstellend, und nur auf der Strecke zwischen Säckingen und Albbruck die Grenze zweier Formationen, Gneiss und Muschelkalk, bildet. Die Bildung der Rheinthal-Spalte entspricht vielleicht einer jüngern Porphyr- oder Graniterhebung und ist jedenfalls älter, als die Hebung der vordersten unserer Juraketten und als die Entstehung der von denselben gegen Norden auslaufenden Spaltenthäler unseres Plateaugebietes, da diese letztern nicht jenseits des Rheins nordwärts gegen den Schwarzwald sich fortsetzen. Der Muschelkalk des südlichen Randes der Rheinthalspalte hat, etwa von Rheinfelden an bis gegen Basel, eine beträchtliche Senkung erlitten, und hiemit auch die darüber gelagerten Formationen.

nach Westen die regelmässige Ueberschiebung derselben über das Plateau aufhören sahen und dagegen einer regellosen Zerstückelung begegneten. Auch scheint hier ebenfalls der regelmässige Südfall der Ketten, westlich von dieser Grenzlie, aufzuhören, und beginnen sich gewölbartige Faltungen mit abwechselnden südlich und nördlich einfallenden Formationsreihen auszubilden. Westlich von der zuerst genannten Grenzlinie, welche das Plateaugebiet abschliesst, also westlich vom Gempen-Plateau, beginnt jenseits der Birs, als nördlichste Jurakette, die Kette des Blauen, dessen Rogensteinmasse ein vollkommen regelmässiges Gewölbe bildet, an das sich nordwärts noch ein kleineres und flacheres Gewölbe von Korallenkalk anschliesst. An seinem Fusse lagern sich dann, im Leimenthal, Tertiärgebilde an, die noch weiter nordwärts zu niedrigen, sanft geschwellten Hügelreihen ansteigen, welche grösstentheils von Diluvialgeröllen und Löss bedeckt sind.

So wie also das von den südlich vordringenden Ausläufern des Schwarzwaldes getragene Plateaugebiet gegen Westen aufhört und die tiefe und weit ausgedehnte Depression des Rheinthales beginnt, so konnten auch die durch die Erhebung der südlichern Hauptketten, namentlich der Montterrible-Kette, nordwärts gedrängten Juraformationen, sich zu regelmässigen Gewölben biegen und in allmählig sanftern Undulationen sich gegen die ausgedehnte Tiefebene des Rheinthales ausbreiten.

Anders aber östlich von dieser Grenzlinie, wo mit dem Plateaugebiet zugleich das mächtige Massiv des Schwarzwaldes von Norden her über den Rhein vordringt und sich gegen Süden abdacht. Hier fanden die am Südrand sich erhebenden vordersten Juraketten einen Widerstand, den der nordwärts wirkende Seitendruck bei dem Aufbruch des Jura nicht mehr zu überwinden vermochte, daher die Ueberschiebung der vordersten mächtig gehobenen Schichten-

folge mit ihren untersten Gliedern über die obersten des stehen gebliebenen nicht nordwärts zurückweichenden Plateaurandes.[1]) Daher auch wohl, als Folge dieses südlich andringenden Anpralles, die vielfältige Zerspaltung unseres Plateaugebietes und der anstossenden Ketten, obwohl wahrscheinlich auch unabhängig von diesem Anprall Spaltungen als Folge directer plutonischer Wirkungen zu verschiedenen Zeiten stattgefunden haben mögen. Wir haben gesehen, dass der Muschelkalk des nördlichen Plateaus gerade da am weitesten gegen Süden vordringt — zwischen Buus und Wegenstetten, — wo nordwärts davon der Granit und Gneiss des Schwarzwaldes, die wir als die hebenden Massen betrachten, ebenfalls bis an den Rhein vorzudringen beginnen. Die südliche Verlängerung dieser von Norden nach Süden vordringenden Hebungslinie des Schwarzwaldes, trifft aber genau mit der Hauptmasse des Wiesenberges zusammen, hier musste also bei der Erhebung der Juraketten der stärkste Anprall an das hier am weitesten vordringende Massiv des Schwarzwaldes, und hiemit die stärkste Ueberschiebung stattfinden. Daher erreicht auch im Wiesenberg der Muschelkalk seine grösste Erhebung und fand hier die vollständigste Ueberschiebung über den Hauptrogenstein der sonst gesonderten nördlich vorliegenden Sagenwald-Hasenhübel-Kette statt, daher auch in dieser der Untern Hauensteinpassage angehörenden Gegend so starke Spuren von Seitendruck, so am Südabfall dieser Passage, wo mannigfach gebogene Schichten des sonst so spröden Hauptrogen-

---

[1]) Hier liegt der Gedanke nahe, als ob unsere Juraketten zwischen Alpen und Schwarzwald zusammengepresst worden wären, oder als ob wenigstens ein von den Alpen ausgehender Seitendruck bei der Ueberschiebung mitgewirkt hätte, wenn nicht die früher genannten Bedenken entgegenständen.

steins ersichtlich sind. Natürlich mag die Zahl und Mächtigkeit der in dieser Gegend südlich vorliegenden Ketten die Wirkung dieses Anpralles der nördlichen Ketten an die Vorkette des Schwarzwaldes verstärkt haben.

Der jetzige Reliefzustand unserer Juraketten ist hiemit, wie wir diess in der Muschelkalklinie des Wiesenberges, die der Kette des Montterrible angehört, deutlich sehen, das Resultat vielfältig combinirter, theils langsamer, theils stossweise erfolgender Wirkungen, von Hebungen und Senkungen, von Seitendruck und Gegendruck, die sich im langen Verlauf der geologischen Zeiten öfters wiederholt haben. Die schon früher gehobene Muschelkalklinie der Montterriblekette wurde später bei der Hebung der Hauptrogensteinkette des Hasenhübel-Sagenwald abermals, und bei der noch spätern am Nordabhang dieser Vorderkette sichtbaren Erhebung des eingeklemmten Plateaurandes zum dritten Male mitgehoben, wozu sich überdiess die Wirkung des Seitendruckes der südlichen Ketten und des Anpralles an den im ganzen Plateaugebiet, besonders aber in der Gegend des Wiesenberges und weiter östlich, gegen Süden vordringenden Stock des Schwarzwaldes gesellte. Die Grösse der später erfolgten Senkungen ganzer Kettenglieder, von der Ablösung einzelner Randstücke abgesehen, musste natürlich von dem Widerstand der nächst anliegenden Ketten oder Gebirgstheile abhängen. Eben so sind die Wirkungen der Erosion durch die Atmosphärilien und durch die Gewässer, die von jeher sich geltend machten und noch immer fortdauern, auch für unser Gebiet nicht gering anzuschlagen. Viele der bisher betrachteten Ueberschiebungen bedürfen zu ihrer Erklärung nicht einmal eines Seitendruckes, sie sind einfach Wirkungen der Schwerkraft und dauern desshalb noch immer fort.

---

ich beim Bergkrystall noch nicht deutlich beobachtet, sie kommen jedoch sicherlich hie und da vor. Beim Kalkspath ist bekanntlich das zwei- oder dreifache Ineinanderliegen durchaus verschiedenartiger Combinationen nichts Seltenes, wofür ich s. Z. hübsche Beispiele aus unserer Nähe, aus dem Hauptrogenstein bei St. Jacob, vorgewiesen habe. Gewöhnlich sind die innern Gestalten der Bergkrystalle nicht auf allen Seiten, sondern nur auf einigen mit einem Chloritanflug bedeckt, und daher nur auf diesen erkennbar, um so leichter aber kann der Blick durch die unbedeckten Seiten ins Innere dringen und so die etwa vorhandenen innern Hüllen bei geeigneter Stellung erkennen und zählen, wie diess z. B. bei obigem mit 10—12 Krystallhüllen versehenen Exemplar der Fall ist. Es ist klar, dass diese innern Krystallhüllen uns die frühern, zufälliger Weise durch Chloritanflug stereotypirten, Bildungsstufen, gleichsam die Haltpunkte seines Wachsthums, ähnlich wie die Jahresringe bei den Bäumen, darstellen, und dass dieses Wachsthum ganz in derselben Weise wie die aus unsern künstlichen Salzlösungen langsam sich vergrössernden Krystalle, durch gleichförmigen Ansatz neuer Substanz auf allen Seiten ganz allmählig, jedoch mit zeitweisen Unterbrechungen, erfolgt ist. Bedürfte es überhaupt noch weiterer Beweise für die wässerige Bildung des Bergkrystalles, d. h. für dessen krystallinische Ausscheidung aus eigentlichen Lösungen, so könnten wir solche in den soeben mitgetheilten Vorkommnissen finden. Sicherlich besteht mancher Bergkrystall aus noch viel zahlreichern über einander gelagerten Krystallhüllen, die aber nicht durch Chloritanflug sichtbar geworden sind. Selten geben andere Mineralien als Chlorit, wie etwa Eisenkies, Brauneisenocher u. dergl., das Material zu diesen innern Krystallhüllen des Bergkrystalls, während bekanntlich bei Kalkspath, Flussspath, Schwerspath u. s. w. vielerlei Mineralien die Anflüge der im Innern sichtbaren

nicht gerade einen neuen Fall darbieten, mir doch der Beachtung nicht unwerth schienen.

1. **Bergkrystall in Bergkrystall.** Vor mir liegen zahlreiche, zum Theil prächtige, Exemplare dieses jedem Mineralogen bekannten Vorkommens. Im Innern eines sonst klaren fingerlangen Bergkrystalls zeigt sich die Form eines zweiten, nicht viel kleinern, dessen Contouren nur durch eine äusserst zarte grünliche oder bräunliche Chlorithülle sichtbar geworden sind und dessen Flächen parallel mit den gleichnamigen des äusseren Krystalles laufen. Oft schliesst diese innere Krystallhülle in ganz ähnlicher Weise eine zweite, wiederum etwas kleinere, durch Chloritanflug sichtbare Krystallgestalt, und diese bisweilen abermals eine dritte, vierte u. s. w. ein, die alle mit vollkommen parallelen, oft nicht einen Millimeter von einander abstehenden Flächen, in einander hinein geschachtelt erscheinen. Unter den vorliegenden Stücken befindet sich eines, woran man nicht weniger als 10 bis 12 solcher in einander liegender Bergkrystallformen im Innern eines Bergkrystalles unterscheiden kann. An mehrern Stücken ist auch der Habitus der Flächen, d. h. ihre relative Ausdehnung, an den innern Gestalten durchaus derselbe, so dass diese das getreue, nur etwas verkleinerte, Abbild des äusseren Krystalls darstellen. An andern jedoch ist der Habitus der innern Gestalt, oder mehrerer, wenn nicht aller, der innern Gestalten, ein von dem des äussern Krystalles abweichender, so dass z. B. die kleinern der Pyramidenflächen des letztern im Innern gerade stärker ausgedehnte parallele Analoga zeigen und umgekehrt. Wo mehrere Kerne in einander liegen, ist nicht gerade der äusserste derjenige, der dem Habitus des eigentlichen äussern Krystalls sich am meisten annähernde, sondern es findet bisweilen ein mehrmaliges Schwanken in dieser Beziehung statt. Andere Formen und Combinationen im Innern, also verschieden von der äussern Gestalt, habe

stückelte und ausgezackte Zug von Hauptrogenstein lässt sich gleichfalls von dem Ufer der Ergolz an durch das östliche Baselbiet, wo er noch den Plateaucharakter trägt, und durch das nördliche Aargau, wo er, allmählig immer höher ansteigend, Kettencharakter annimmt, bis nach Zurzach verfolgen, allenthalben von dem an seinem Nordfuss über dem Muschelkalk vorliegenden schmalen, ebenso vielfach gezackten, Lias- und Keuperband begleitet. Wir werden finden, dass dieser Zug sich da mächtiger zu erheben beginnt und zur deutlich ausgesprochenen Kette wird, wo nördlich davon der Granit und Gneiss bis an den Rhein und in Folge dessen auch der Muschelkalk des Aargauer und Basler Plateaus am weitesten gegen Süden vordringen.

Diese sogenannte Hauptrogensteinkette bildet demnach keine besondere Erhebungslinie, sondern gehört sammt den südlich davon angelagerten oberjurassischen und tertiären Formationen derselben Formationsreihe an, wie der Muschelkalk des nördlichen Plateaus, der nur das unterste Glied dieser Reihe bildet, und von dem Hauptrogenstein nur in Folge der Mächtigkeit der darüber gelagerten Formationen so ansehnlich überragt wird. Die Abhängigkeit des ganzen Zuges vom südlich vordringenden Massiv des Schwarzwaldes bedarf nach dem Gesagten keines nähern Nachweises mehr. Daher denn auch die beträchtliche Erhebung des Hauptrogensteins schon an der Westgrenze des Zuges, östlich von der Ergolz, im Canton Basel, wo er noch deutlich den Plateaucharakter trägt, aber bereits in der Masse des Siegmund bei Liestal, des Limberges bei Hersberg, der Sissacherfluh, des Hühnersedels, des Staufenberges und Farnsberges zu einer Höhe von 600 bis 750 Meter emporsteigt, also das früher betrachtete westliche und südliche Plateaugebiet des Cantons Basel um 100 bis 200 Meter überragt. Daher überhaupt der Unterschied zwischen dem östlichen und westlichen, und zwischen dem

nördlichen und südlichen Theil des Plateaugebietes. In seiner östlichen Fortsetzung im Canton Aargau nimmt der Zug, ohne im Hauptrogenstein jene Höhen zu überschreiten (der östlich nächstfolgende Thiersteinberg hat, wie der Farnsberg, 750 Meter), doch immer deutlicher den Kettencharakter mit deutlich vorwaltendem südlichen Schichtenfall an. Man könnte den ganzen Zug mit dem nördlich an den Rhein stossenden, dazu gehörenden, Muschelkalk-Plateau den Rheinzug nennen. Der Rheinzug wäre demnach sammt dem ganzen Plateaugebiet eine Vorkette des südlichen Schwarzwaldes, die sich mit Plateaucharakter sanft gegen Süden abflacht, bis da, wo sich die Ketten des Jura auf Kosten ihres Südrandes erhoben haben. Sonst steht jene Vorkette des Schwarzwaldes mit dem Jurazug in keiner weitern Beziehung und ist ihre vom Schwarzwald abhängige Erhebung ohne Zweifel bedeutend älter, als die selbst der ältesten Ketten des Basler Jura. Topographen würden wahrscheinlich den Rheinzug noch zum Jura rechnen.[1]) Wir könnten unsere Schwarzwaldkette, mit Plateaucharakter im östlichen Baselbiet, vielleicht noch westlich jenseits der Ergolz auffinden und ihre Fortsetzung in dem über 600 Meter hohen Rogenstein des Pratteler-Horns und der Winterhalde (oberhalb Mönchenstein) erkennen, wo sie am Birsthal definitif zu Ende geht. Die Spitze des Wiesenberges bietet einen lehrreichen Ueberblick über unsere vom Schwarzwald abhängige Plateau-Kette. Wir können die Nordgrenze des vormaligen Jurameeres längs der schon oben bezeichneten Südgrenze

[1]) Der Randen bei Sckaffhausen und die schwäbische Alp bilden augenscheinlich die Fortsetzung unseres Rheinzuges und gehören demnach nicht unsern Juraketten, sondern dem Schwarzwald an.

wie abgeschnitten erscheint und dagegen eine Menge kleiner gleichspiegelnder Spitzen trägt, deren Tendenz, sich zu Einer Gesammtpyramide zu vereinigen, unverkennbar ist. Auch bei den Kalkspathformen kommen bekanntlich diese zu einem Gesammtindividuum strebenden Sammelindividuen häufig vor. Um unsere Beobachtungen an den Bergkrystallen mit analogen, aber künstlich eingeleiteten, Krystallbildungen vergleichen zu können, haben wir, Herr Weber und ich, die bekannten Versuche mit einigen Modificationen wiederholend, zollgrosse Chromalaun-Octaeder mit stark abgebrochenen Ecken in eine Lösung von Eisen- oder von Thonerdealaun gehängt, und schon nach wenigen Stunden an den gebrochenen Ecken zahlreiche kleine, gleichspiegelnde, Krystallspitzen gefunden, ganz in ähnlicher Weise, wie diess oben von den restituirten Bergkrystallen bemerkt wurde. Blieben die Krystalle noch mehrere Stunden in der Flüssigkeit, so hatten sich die einzelnen Spitzen oder kleinen Octaeder zu einer einzigen, den übrigen, ganz gebliebenen entsprechenden, Octaederecke wirklich vereint. Der neue farblose Ansatz konnte leicht von der tiefrothen Farbe des verstümmelten Stammkrystalles unterschieden werden. In ähnlicher Weise wurden in den Kanten angebrachte Breschen restituirt, wobei die eigentliche Kantenlinie früher als die seitlich davon liegenden Theile wieder ergänzt war. Auch bei diesen Alaunkrystallbildungen kommen, neben den parallelen, Ansätze von divergirenden Individuen häufig vor.

4. Granat in Granat. Gemeiner Granat in dem sogenannten Talkschiefer (Paragonitschiefer) vom St. Gotthardt in der bekannten Dodekaederform. Beim Zerschlagen eines dieser noch in der Felsart sitzenden Krystalle kam eine deutlich ausgebildete hexagonale Pyramide (mit Scheitelkanten von 135°), gleichfalls von Granatsubstanz, als Kern zum Vorschein, deren Scheitel durch ein stumpfes Rhomboeder von 143°, deren Randkanten durch das sechs-

seitige Prisma abgestumpft sind. Die entgegengesetzte Hälfte des Krystalles besteht bloss aus den drei Flächen eines stumpfen Rhomboeders von 120°, die also auch, wie die des Prisma, Granatoederflächen sein könnten. Eine pseudomorphe Bildung ist hier nicht anzunehmen. Der hexagonale Habitus des Krystalls ist unverkennbar.

5. Pseudomorphosen im Jura. (Nachschrift.) Es sind diess bekanntlich ziemlich seltene Erscheinungen. Um so eher verdienen die einzelnen vorkommenden Fälle notirt zu werden. In jüngster Zeit habe ich folgende gefunden:

a. Umhüllungs-Pseudomorphosen von faserigem Brauneisenstein nach Kalkspathscalenoedern ($+R^3$), die an einigen Exemplaren noch vorhanden, an andern bis auf einen zerfressenen Rest verschwunden sind. Fundort: Hauptrogenstein bei Grellingen.

b. Hohlformen, scharf ausgebildet, von Bitterspathrhomboedern ($+R$) in bläulichem Chalcedon aus dem Muschelkalk bei Läufelfingen.

c. Hohlformen rectangulärer Tafeln, die ich verschwundenen Anhydritkrystallen zuschreiben möchte, in Hornstein, aus dem Muschelkalk des Wiesenberges.

d. Umwandlungen von Eisenkies und Strahlkies in Brauneisenstein, in allen jurassischen Etagen vorkommend, häufiger als irgend eine andere Pseudomorphose.

Ausserdem sind bekanntlich Umwandlungen von Kalkstein und von Kalkschalen, namentlich der Terebrateln, Gryphäen, Encriniten und Cidariten in Chalcedon und Hornstein ungemein häufig, so selten auch wirkliche Pseudomorphosen dieser Kieselvarietäten nach Kalkspathformen im Jura gefunden werden. Dasselbe ist mit den Umwandlungen von Kalkspath in Bitterspath der Fall. Der Jura bietet indess sicher, auch ausser den Bohnerzgebilden, noch manche Vorkommnisse, die in das Gebiet der Pseudomorphosen gehören.

GESCHENKE

an das naturwissenschaftliche Museum

in den Jahren 1857 und 1858.

---

1. Geldbeiträge.

Von löbl. Gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1857	Fr.	300. —
Von löbl. Museums-Verein desgleichen	„	850. —
Von Hrn. Dr. Karl Dieterich	„	150. —
Von Hrn. Rathsherr P. Merian, zur Verwendung für die Bibliothek	„	300. —
	Fr.	1600. —

Ferner:

Von löbl. gemeinnützigen Gesellschaft, Jahresbeitrag für 1858	Fr.	300. —
Von löbl. Museums-Verein desgleichen	„	850. —
Aus E. E. Trauerhause, für das physikalische Kabinet	„	2000. —
Aus ebendemselben, für das chemische Laboratorium	„	2000. —
Von Hrn. Rathshr. P. Merian, für die Bibliothek	„	300. —
	Fr.	5450. —

2. Für die zoologische Sammlung.

Von Hrn. Achilles Bischoff, schweiz. Consul in Melbourne, Australien:

127 Arten australischer Vögel in 129 Exemplaren.
6 Arten australischer Säugethiere.

Von Hrn. Karl Euler, Besitzer der Caffee-Plantage Bom Valle bei Canto Gallo, Brasilien:

274 Arten brasilianischer Vögel in 451 Exemplaren.

Von Hrn. Dr. Karl Dieterich:

Skelette und Schildkröten aus Michigan.
58 Arten von Land- und Süsswasser-Conchylien aus Michigan.
11 dito aus Alabama und Connecticut.

Von Hrn. De Sinceny:

Mergus Merganser, in Basel geschossen.

Von Hrn. Rathsherr Eman. Burckhardt:

Grosses Ochsenhorn aus der römischen Campagna.

Von Hrn. Major Senn:

Ein lebender Papagei.

Von Hrn. Ritter, Schiffwirth:

Ziegenbock und Ziege aus Wallis.

Von Hrn. Oswald-Falkner:

Ein Falke.

3. Für die Mineralien- und Petrefacten-Sammlung.

Von Hrn. Dr. Karl Dieterich:

Mineralien aus Michigan.
25 Arten Versteinerungen aus den Eocän-Schichten von Alabama.
7 dito aus dem Kreidegebirge von Alabama.
2 silurische Arten von Alabama.

on Hrn. Rathsherr Peter Merian:

Knochenüberreste des Belodon Plieningeri, von Hrn. Gressly im Keuper von Nieder-Schönthal Kt. Basel gefunden.

Gypsabguss eines vollständigen Schädels von Mastodon giganteum.

Abguss von Holoptichius nobilissimus.

Abgüsse eines Zeuglodon-Zahns und einiger Knochentheile von Megalonyx.

Versteinerungen aus den Kössener Schichten der österreichischen Alpen.

Echiniden und andere Versteinerungen aus verschiedenen Gegenden.

on Hrn. Philipp Mayer in Batavia:

Verschiedene Mineralien von den ostindischen Inseln.

Gebirgsarten und Versteinerungen aus Java.

on Hrn. Max Braun, Oberingenieur des Zinkwerkes Vieille Montagne bei Aachen:

Eine Folge von Zinkerzen von Vieille Montagne und andern Gegenden.

on Hrn. Terquem in Metz:

Eine Folge wohlerhaltener Versteinerungen aus Lothringen.

on Hrn. Col. C. Montgomery-Wilkins aus Philadelphia:

Verschiedene Mineralien und Versteinerungen aus Nord-Amerika.

on Hrn. Prof. Marcou in Zürich:

Verschiedene Versteinerungen und Mineralien aus Nord-Amerika.

Eine Folge von Versteinerungen aus dem obersten Lias der Gegend von Salins in der Franche Comté.

on Hrn. Prof. Arnold Escher von der Linth in Zürich:

Versteinerungen aus Nord-Italien und aus den Alpen.

Von Hrn. Prof. Ludw. Rütimeyer:
Versteinerungen aus dem Hippuritenkalk der Gegend von Palermo.
Gypsabgüsse von fossilen Knochen.
Versteinerungen aus verschiedenen Gegenden.

Von Hrn. Ed. Merian-Köchlin:
Erzstufen und Versteinerungen aus Hessen und Nassau.

Von Hrn. Friedr. Becker, Lehrer an der Gewerbschule:
Versteinerungen aus der Gegend von Basel.

Von Hrn. Dr. Albr. Müller:
Folge von Versteinerungen aus den verschiedenen geologischen Formationen der Gegend von Basel.
Mineralien und Versteinerungen aus verschiedenen Gegenden.

Von Hrn. Nationalrath R. Ringier in Lenzburg:
Rippe von Halianassa aus der Muschelmolasse von Othmarsingen Kt. Aargau.

Von Hrn. Prof. E. Desor in Neuchatel:
Cidaris sub-vesiculosa aus der Kreide von Veronnet.
Hemicidaris clunifera von Orbe.

Von Hrn. Jos Köchlin in Mülhausen:
Eine Anzahl Versteinerungen von Geroldstein in der Eifel, Hettange bei Metz und andern Gegenden.

4. Für die naturwissenschaftliche Bibliothek:

Von dem Verein für Naturkunde in Württemberg:
Württemb. naturwissensch. Jahreshefte VIII, 3. X, XII, 3. XIII. XIV.

Von dem naturwissensch. Verein in Halle:
Zeitschrift f. d. gesammten Naturwissenschaften VII—X

Von der Schlesischen Gesellsch. für vaterländ. Kultur:
33r und 34r Jahresbericht.

on der K. Bayerischen Akademie der Wissenschaften:
Gelehrte Anzeigen XLII—XLV.
Thiersch, über die Stellung des Gelehrten.
Kobell, Denkrede auf J. Nep. Fuchs.
Hermann, Anbau des Bodens.
Jolly, Molekularkräfte.
Zantedeschi, de mutationibus in spectro solari.
Harless, statische Momente der menschlichen Gliedmassen I. II.
Vogel und Reischauer, über Bleisesquiphosphat.
Schönbein, über metallische Superoxyde.
— über chemische Berührungswirkungen.
— über Bittermandelöl.
Wagner, neue Beiträge zur Kenntniss der fossilen Säugethiere von Pikermi. 1857.
Lamont, Resultate aus den meteorolog. Untersuchungen.

on der Smithsonian Institution in Washington:
Smithsonian Contributions to Knowledge VIII. IX.
1th Report for 1855 and 56.
Gibbs and Genth, Researches of Ammonia Cobalt.
Henry, Meteorology in Connection with Agriculture.

on der Academy of Naturel Sciences in Philadelphia:
Proceedings 1856. 1857. 1858.
Ruschenberger, Notice of the progress of the Academy.
Meigs, Catalogue of Human Crania.
Act of Incorporation.
Parker Foulke, Remarks.

'on der naturf. Gesellsch. in Bern:
Mittheilungen Nro. 360—407.

'on der naturf. Gesellsch. in Danzig.
Neueste Schriften V, 4. VI, 1—4.

'on der Société Vaudoise des Sciences naturelles:
Bulletin Nro. 39—43.

Von der Akademie der Wissenschaften in Berlin:
Monatsberichte von 1856 bis Juni 1858.
Von der naturf. Gesellsch. zu Bamberg:
3r Bericht.
Ellner, Witterungsbeobachtungen. 1857.
Von der Société des Sciences naturelles in Cherbourg:
Mémoires III. IV.
Von dem zoolog. mineralog. Verein in Regensburg:
Correspondenzblatt X. XI.
Von der Société industrielle in Mülhausen:
Bulletin Nro. 132—145.
Von der naturkundigen Vereinigung in Batavia:
Natuurkundig Tijdschrift XI, 4—6. XII. XIII.
Acta Societatis Indo-Neerlandicæ I. II.
Von der Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg:
Bulletin de la Classe physico-mathem. XV. XVI. XVII, 1—14.
Mémoires, 6e Serie, Sciences mathem. et phys. VI. VIII, 1.
Sciences naturelles VII.
Mémoires présentés par divers Savans VII.
Compte rendu 1852—1857.
Compte rendu de la Société de Géographie de Russie 1857.
Von der naturf. Gesellsch. in Zürich:
Mittheilungen IV.
Vierteljahrsschrift I. II. III, 1. 2.
Von der Deutschen geologischen Gesellschaft:
Zeitschrift VIII, 3. 4. IX. X, 1. 2.
Von der Gesellschaft zur Beförderung der Naturkunde zu Freiburg i. Br.:
Berichte Nro. 16—29.
Beiträge zur rheinischen Naturgeschichte II, 1851.
Von dem Verein für Naturkunde in Nassau:
Jahrbücher XI. XII.

on dem naturhistorischen Verein in Augsburg:

2—7r und 9—11r Bericht.

on der Société des Sciences naturelles et médicales in Malines:

Annales. 12e Année.

on der Royal Institution of Great Britain:

The Royal Institution 1856.

Notices of the Meetings VI. VII.

on dem geognost. montanist. Verein in Steiermark:

6r und 7r Bericht.

Rolle, Braunkohlengebilde bei Rottenmann.

— Geolog. Untersuchungen zwischen Gratz und Marburg.

— Tertiäre Ablagerungen zwischen Gratz und Ehrenhausen.

— Höhenmessungen bei Murau.

— Geolog. Untersuchungen bei Ehrenhausen.

on dem physikalischen Verein in Frankfurt a. M.:

Jahresbericht für 1843—52. 1855—57.

on der naturf. Gesellsch. Graubündens:

Jahresbericht, Neue Folge II. III.

on der Société jurassienne d'Emulation:

Coup d'œil pour 1855 und 1856.

on der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen:

Nachrichten 1856. 1857.

on dem naturhist. Verein der Preussischen Rheinlande:

Verhandlungen XIII, 4. XIV, 1. 2.

Wirtgen, Flora der Preussischen Rheinprovinz, 1857.

on der K. Akademie der Wissenschaften in Wien:

Sitzungsberichte XXII—XXX.

Almanach VII. VIII.

on dem United States Patent Office:

Report of the Commissioner of Patents. Agriculture 1855. 1856.

Von der naturf. Gesellsch. in Emden:

42r und 43r Jahresbericht.

Prestel, Beiträge zur Kenntniss des Klimas von Ostfriesland.

Von der physikal. medicin. Gesellsch. in Würzburg:

Verhandlungen VII, 3. VIII. IX, 1.

Von der K. K. geologischen Reichsanstalt in Wien:

Jahrbuch VII, 2. 3. 4 VIII.

Von dem zoologisch botanischen Verein in Wien:

Verhandlungen VI. VII.

Register von I—V.

Von der K. Schwedischen Akademie der Wissenschaften in Stockholm:

Oefversigt af Förhandlingar XIII. XIV.

Svanberg, Epposition des opérations faites en Laponid pour la détermination d'un Arc du Méridien. 1805.

K. Svenska Fregatten Eugenies Resa I—V.

Von der Linnean Society in London:

Transactions XXII, 1. 2.

Journal of the Proceedings. Zoology 1—6.

Dito Botany 1—6.

Von der Gesellschaft für Künste und Wissenschaften in Batavia:

Tijdschrift voor Indische Taal- Land- en Volkenkunde III—VI.

Verhandelingen XXVI.

Von der K. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam:

Verslagen en Mededeelingen V—VII.

Verhandelingen IV—VI.

Jaarbock voor 1857.

Catalogus van de Bockerij I. 1.

Von der oberhessischen Gesellschaft für Natur und Heilkunde:

6r Bericht.

on der Académie des Sciences in Dijon:
Mémoires. 2e Série V.

on der K. Sächsischen Gesellsch. der Wissenschaften zu Leipzig:
Berichte. Mathem. phys. Classe 1856, II. 1857. 1858, I.
Abhandlungen III. IV.

on der Société des Sciences naturelles in Neuchatel:
Bulletin IV, 2.

on dem Ohio State Board of Agriculture:
5th und 11th Report.
6r—9r Jahresbericht.

on der Academy of Sciences in St. Louis:
Transactions I, 1. 2.

on dem Verein für Naturkunde in Pressburg:
Verhandlungen I. II, 1. 2.

on der Société des Naturalistes de Moscou:
Bulletin 1856, II—IV. 1857. 1858. I.

on dem naturhist. medicin. Verein zu Heidelberg:
Verhandlungen III. IV.

on der Wetterauer Gesellsch. für die gesammte Naturkunde:
Jahresberichte 1851—1858.
Naturwissenschaftl. Abhandlungen aus dem Gebiete der Wetterau, 1858.

on der Zoological Society in London:
Proceedings XX—XXV. Nro. 327—38.

on der naturf. Gesellsch. zu Görlitz:
Abhandlungen VIII.

on der Gesellschaft Pollichia:
15r Jahresbericht.

on dem naturwissenschaftlichen Verein in Hamburg:
Abhandlungen III. IV, 1.

on der Société des Sciences naturelles du Gr. Duché de Luxembourg:
Mémoires IV.

Von der Royal Society in London:
Davy, Discourses, 1827.
Hudson Report on the adjudication of the Copley Medals etc. 1834
Wrottesley, Address. 1857.
Von der Geological Society in London:
Journal of the Geological Society of Dublin I, 3. II—VI. Dubl. 1837—56.
Von dem Mannheimer Verein für Naturkunde:
23r und 24r Jahresbericht.
Von der zoologischen Gesellschaft in Amsterdam:
Herklots, Notice sur les Pennatulides, 1858.
Von der Chemical Society in London:
Quarterly Journal Nro. 27—42.
Von der Société d'Agriculture etc. in Lyon:
Annales VIII. 2e Série I.
Von der Académie des Sciences etc. in Lyon:
Mémoires. Classe des Sciences VII.
Classe des Lettres. Nouv. Série VI.
Von der Senckenbergischen naturf. Gesellschaft in Frankfurt a. M.:
Abhandlungen II. 2.
Von der K. mineralogischen Gesellschaft in St. Petersburg.
Verhandlungen, 1857—58.
Von dem naturwissenschaftlichen Verein des Harzes:
Statuten.
Berichte, 1840—56.
Von der American Assosiation for the Advancement of Sciences in Cambridge:
Proceedings X. XI.
Von der Société de Physique in Genf:
Mémoires XIV, 1. 2.
Von der naturforschenden Gesellschaft zu Nürnberg:
Abhandlungen I, 2.

›n löbl Museums-Verein:

Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Jahrgang 1850—57.

Ferner Vol. 44, P. 1, 1748, und

Index from Vol. 71—120.

›n den Herren Herausgebern:

Silliman and Dana, American Journal of Science 2. Ser. XX—XXV.

›n dem Hrn. Verfasser:

J.D. Dana, Adress before the American Assosiation, 1855.

— Science and the Bible, 1856.

— Eruption of Mouna Loa, 1856.

— 2d Suppl. to his Mineralogy.

— On American Geological history, 1856.

— Review of the classification of Crustacea, 1856.

on Hrn. Prof. L. Rütimeyer:

L. Rütimeyer, über die im Keuper zu Liestal gefundenen Reste von Belodon, 1857.

— Ueber Anthracotherium magnum u. hippoideum, 1857.

— Ueber lebende und fossile Schweine, 1857.

— Ueber Encheiziphius, 1857.

Calcara, Cenno sui Molluschi viventi e fossili della Sicilia, 1845.

— Esposizione delle Rocce e dei Terreni del Globo. 1847.

— Ricerche geognostiche sulle Madonie, 1851.

— Storia nat. de' dintorni di Nicosia, 1851.

— Descrizione dell' Isola di Linosa, 1851.

on Hrn. J. A. Lapham in Milwaukie:

Percival, Jahresbericht der geologischen Vermessung des Staates Wisconsin, 1856.

on Hrn. O. Terquem in Metz:

Monard, Notice sur un fragment de tête fossile, 1847.

Terquem, Observations sur les Gryphées du Dép. de la Moselle.

Terquem, Observations sur les études critiques des Mollusques foss. de M. Agassiz, 1855.
— Paléontologie du Dép. de la Moselle, 1855.

Von Hrn. Dr. J. Guggenbühl:

Guggenbühl, Heilung des Cretinismus, 1853.

Ferrero de Ponsiglione, sul Stabilimento dell' Abendberg, 1854.

Froriep, Rettung der Cretinen, 1856.

Scoutetten, Visite à l'Abendberg, 1857.

Gaussen, the wonders of the Abendberg, 1857.

Von Hrn. Prof. A. Perrey in Dijon:

Gastaldi, Appunti sulla Geologia del Piemonte, 1853.

Von Hrn. Prof. Arnold Escher v. d. Linth in Zürich:

H. C. Escher, Geognost. Nachrichten über die Alpen in Helvetien, 1797.
— Materialien zur Geschichte des Bergbaus bei Trachsellauinen.
— Ebels Bau der Erde in dem Alpengebirge.
— Rapport sur la vallée de Bagne.

H. C. Escher als Gebirgsforscher.

Pictet, Notice sur les travaux de la Linth.

Von dem Hrn. Verfasser:

Jordan, Mém. sur la question relative aux Aegilops triticoides et speltæformis, 1857.

Von dem Hrn. Verfasser:

W. Stimpson, on new marine Invertebrata, 1855.

Von dem Hrn. Verfasser:

Ch. Girard, Upon the Gyprinoid Fishes of the U. S. 1856.
— Upon the Species of the Genus Salmo in Oregon and California, 1856.

Von dem Hrn. Verfasser:

G. Jäger, Osteologische Bemerkungen, 1857.
— Ueber einen ausgezeichneten Stosszahn des Elephanten, 1857.

G. Jäger, Bemerkungen über die Veränderung der Zähne von Säugethieren, 1857.

Von Hrn. Dr. Albr. Müller:

Schärer, die Mineralquellen im Heustrich am Niesen, 1857.

Martins et Gastaldi, sur les terrains superficiels de la vallée du Po.

Delesse, Mém. sur la Minette, 1856.

Des Cloizeaux, de l'emploi des propriétés optiques biréfringentes en Minéralogie, 1857.

Hugard, Galerie de Mineralogie du Museum de Paris, 1855.

Von dem Hrn. Verfasser:

Lindermayer, über die Lagerstätte fossiler Fische auf Euböa, 1850.

— Les oiseaux de la Grèce.

— Recherches botaniques dans le Roy. de la Grèce.

Von dem Hrn. Verfasser:

G. Belli, sulla consistenza della crosta solida terrestre. Applicazioni, 1856.

— Sulle Induzioni elettrostatiche, 1858.

Von Hrn. Prof. Rud. Merian:

R. Wolf, über Cometen und Cometen-Aberglauben. 1857.

Von dem Hrn. Verfasser:

J. Hoppe, die Nervenwirkungen der Heilmittel, I—IV. 1855—57.

— Anleitung zum Experimentiren mit Arzneimitteln. 1857.

Von löbl. Lesegesellschaft:

Monatsberichte der K. Preussischen Akademie der Wissenschaften von 1856.

Von dem Hrn. Verfasser:

Erlenmeyer, Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Psychiatrie. 1857.

— Die Gehirnatrophie der Erwachsenen. 1857.

Von Hrn. Prof. A. D. Bache, Superintendant of the U. S. Coast Survey in Washington:

Report of the Superintendant of the Coast Survey for 1855 and 1856.

Von Hrn. John Endlich, Amerikan. Consul:

Perry, Narrative of the Expedition of an American Squadron to the China Seas and Japan. I—III. 1856. 4°.

Von dem Hrn. Verfasser:

Plieninger, Beitrag zur meteorolog. klimatischen Statistik Württembergs. 1856.

Von dem Hrn. Verfasser:

A. Malherbe, Ascension de l'Etna. 1851.

— Description de quelques nouvelles espèces de Picinées. 1849.

— Nouv. Classification des Picinées. 1850.

— Faune ornithologique de l'Algérie. 1855.

— Description de quelques grimpeurs du genre Picus. 1857.

— Vertébrés du Museum de Metz. 1857.

Von dem Hrn. Verfasser:

E. Jarris, Report on Insanity and Idiocy in Massachussetts. 1855.

Von Hrn. Prof. R. Wolf in Zürich:

Katalog der Bibliothek der naturforschenden Gesellschaft in Zürich. 1855.

R. Wolf, Mittheilungen über die Sonnenflecken. VI. VII. 1858.

— Biographien zur Kulturgeschichte der Schweiz. I. 1858.

Von dem Hrn. Verfasser:

Phil. Wirtgen, Rheinische Reise-Flora. 1857.

Von Frau Wittwe Thurmann:

J. Thurmann, Essai d'Orographie jurassique. 1857.

Von dem Hrn. Verfasser:

v. Martius, von dem Rechtszustande unter den Ureinwohnern Brasiliens. 1832.

Von Hrn. Dr. Christoph Burckhardt:

Sartorius von Waltershausen, Atlas des Aetna. 5te und 6te Lieferung.

Von Hrn. Prof. Ch. d'Orbigny:

Ch. d'Orbigny et Leger, Coupe figurative de l'écorce du Globe terrestre. 1857.

Von Hrn. Ed. Merian-Köchlin:

Ch. d'Orbigny et Gente, Géologie appliquée. 1851.

Von den Herren Herausgebern:

The Atlantis, Register of Literature and Science II. 1858.

Von dem Hrn. Verfasser:

G. Levrat, Causes de détériation des Coléoptères. 1846.

— Emploi de l'éther comme moyen de dissolution de l'Oléine. 1854.

— Note sur le Dryops femorata. 1856.

— Descript. de trois Coléoptères nouveaux. 1858.

Von dem Hrn. Verfasser:

H. Bronn, die Entwickelung der organ. Schöpfung. 1858.

Von Hrn. Friedr. Burckhardt:

Stein, die lebenden Schnecken und Muscheln der Umgegend Berlins. 1850.

Von Hrn. Fiscal J. R. Burckhardt:

Beck, Notice sur l'eau de Morgins en Valais. 1858.

Von löbl. Staatskanzlei:

Gingins Bericht über die landwirthschaftliche Ausstellung in Chelmsford. 1858.

Von dem Hrn. Verfasser:

A. Drechsler, die Sonnen- und Mondfinsternisse. 1858.

Von Hrn. Prof. C. F. Schönbein:

Abhandlungen der mathem. physik Klasse der K. Bayerischen Akademie der Wissenschaften. I—VIII, 1. 1832—57.

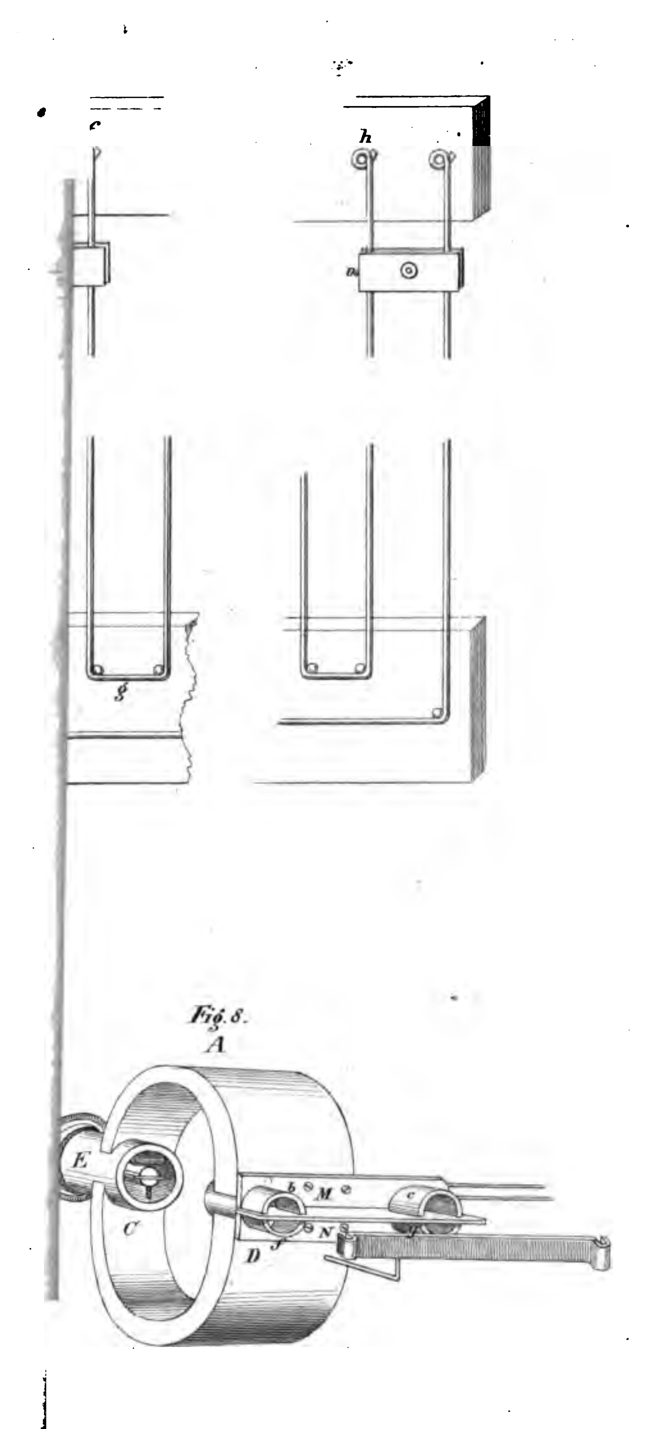
Pettenkofer, über die Verbreitungsart der Cholera. 1855.
Martin, Hauptbericht über die Cholera-Epidemie I. II. 1856. 57.
Abhandlungen der naturw. technischen Commission bei der K. Bayer. Akademie der Wissensch. I. 1857.
J. N. Fuchs, gesammelte Schriften. 1856.
Die gesammten Naturwissenschaften, eingeleitet von Masius. 1857.
Daniell, Introduction to the study of chemical Philosophy. 1843.
De la Rive, Traité d'Electricité III. 1858.
Griffin, the Radical Theory in Chemistry. 1858.
Report of the 27th Meeting of the British Assosiation. 1858.
Béron, Origine des sciences physiques et naturelles. 1858.
— Déluge. 1858,
und eine Anzahl kleinerer chemischer und physikalischer Schriften.

Von Hrn. Rathsherr P. Merian:

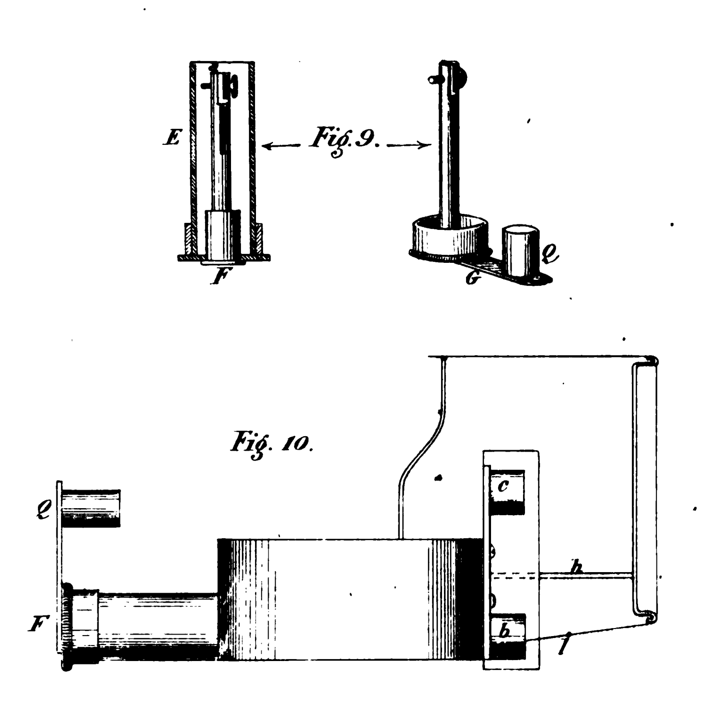
Eine Anzahl grösserer und kleinerer hauptsächlich mineralogischer und paläontologischer Werke.

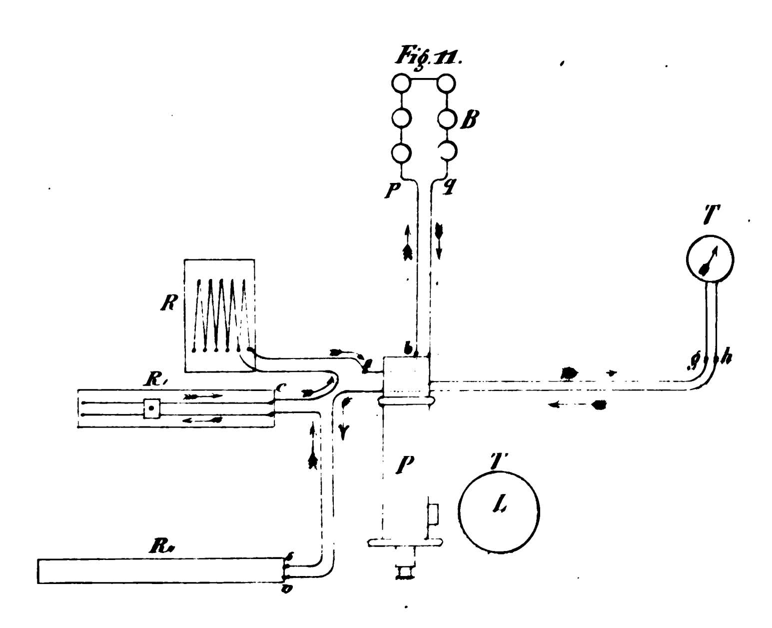
DRUCKFEHLER.

Seite 164,	Linie	21	lies ein Theil des Sauerstoffes.
„ 269,	„	24	lies HO_2-haltiger Aether.
„ 274,	„	31	lies Oxidulsalz anstatt Oxidsalz.
„ 277,	„	15	lies wieder anstatt wisder.
„ 285,	„	8	lies ihr anstatt ihm.

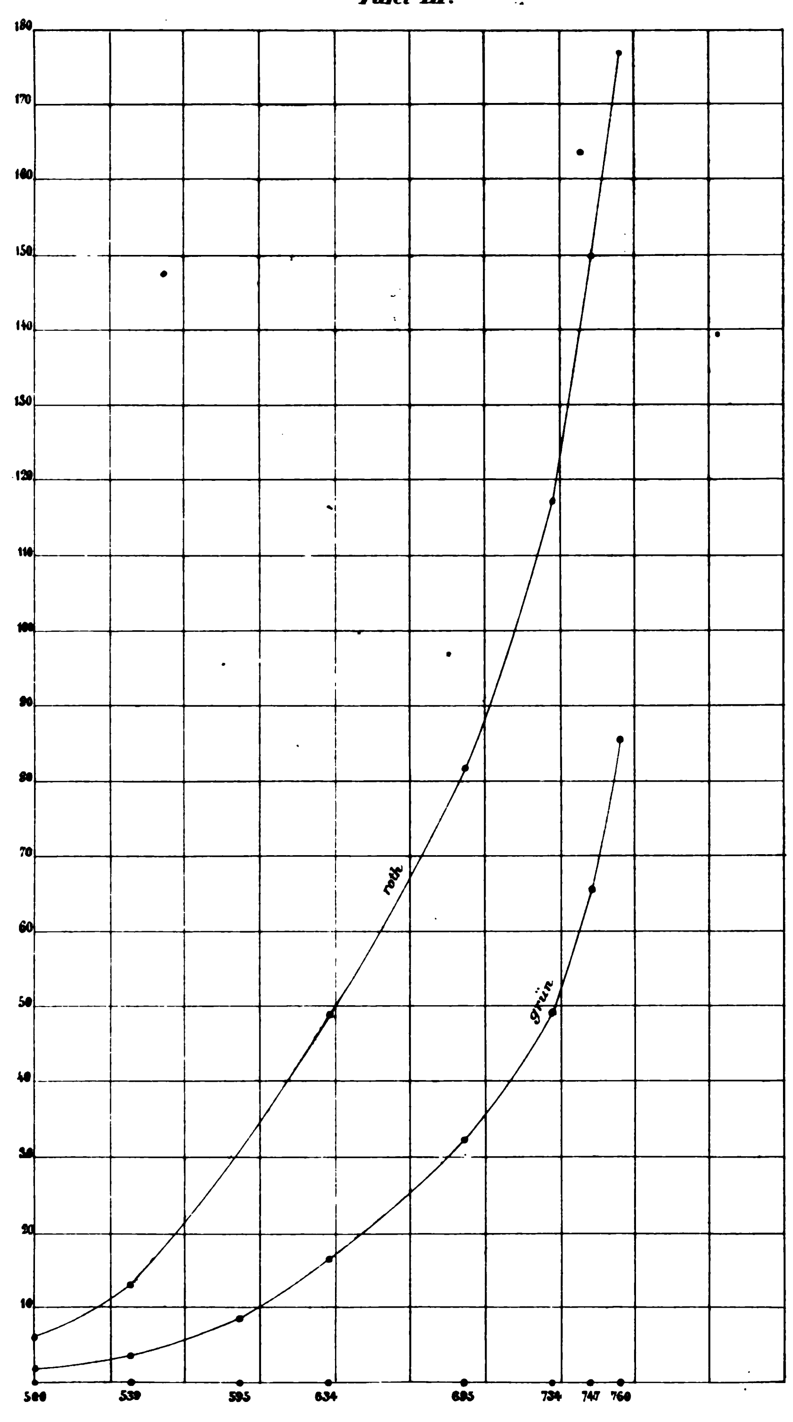

c
h
D
g
Fig. 8.
A
E
C
b
M
c
N
f
g
D

Tafel II.

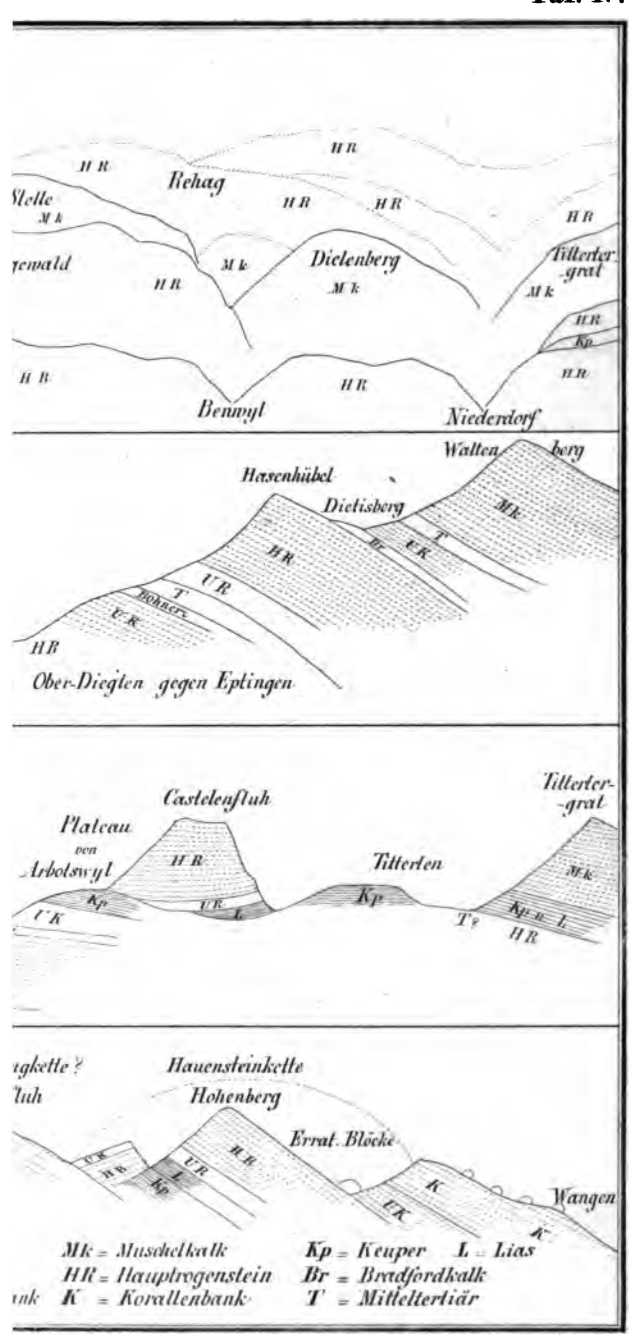




Tafel III.


180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
roth
grün
500
539
595
634
695
734
747
760

Taf. IV.



H R
Rehag
H R
Stelle
M k
H R
H R
H R
gewald
M k
Dielenberg
H R
M k
Titterter-grat
M k
H R
Kp
H R
H R
H R
Bennyl
Niederdorf
Walten berg
Hasenhübel
Dietisberg
Mk
T
U R
Br
H R
U R
T
Bohnerz
U R
H R
Ober-Diegten gegen Eptingen
Titterter-grat
Castelenfluh
Plateau von Arbotswyl
H R
Titterten
Mk
Kp
U R
L
Kp
U K
Tg
Kp u. L
H R
gkette ?
luh
Hauensteinkette
Hohenberg
Errat. Blöcke
U R
H R
H R
U R
L
Kp
K
U K
Wangen
K
Mk = Muschelkalk
Kp = Keuper
L = Lias
HR = Hauptrogenstein
Br = Bradfordkalk
nk
K = Korallenbank
T = Mitteltertiär

VERHANDLUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN

BASEL.

ZWEITER THEIL. VIERTES HEFT.

BASEL.
SCHWEIGHAUSER'SCHE VERLAGS-BUCHHANDLUNG.
1860.

DER UNIVERSITÄT

ZUR FEIER IHRES

VIERHUNDERTJÄHRIGEN BESTEHENS

DIE NATURFORSCHENDE GESELLSCHAFT VON BASEL.

Die hiesige naturforschende Gesellschaft hängt durch so vielfache persönliche und sächliche Bande mit der Universität von Basel zusammen, dass das seltene Fest, welches diese ehrwürdige Anstalt heute begehet, auch für jenen Verein eine besondere Bedeutung hat und von seinen Mitgliedern nicht anders als mit freudigen Gefühlen der Theilnahme und Dankbarkeit mitgefeiert werden kann.

Die Universität ist in der That die Mutter, welche vor vierzig und etlichen Jahren unserer Gesellschaft das Leben gab und es hat, wie diess in der Natur der Sache liegt, von ihrer Gründung an bis auf den heutigen Tag zwischen beiden Genossenschaften ununterbrochen die innigste Wechselwirkung stattgefunden,

haben dieselben einander getreulich unterstützt und sich in die Hände gearbeitet.

Schon von dem Standpuncte der besondern Zwecke aus, welche die naturforschende Gesellschaft zu erreichen strebt, muss sie daher der Universität die erfolgreichste Wirksamkeit und die längste Fortdauer wünschen und trachten, das beide Anstalten umschlingende Band immer fester zu knüpfen.

Während die Vaterstadt im Laufe der letzten vier Jahrhunderte die mannigfaltigsten und tiefestgreifenden Umgestaltungen mit Bezug auf staatliche Einrichtungen, Gesittung und Anschauungsweisen erlitten hat, so viele Anstalten darin begründet worden und wieder verschwunden sind und desshalb das Basel des fünfzehnten Jahrhunderts von dem Basel der Gegenwart toto coelo sich unterscheidet, so ist aus jener Zeit doch die von den Vorfahren gestiftete Universität unversehrt auf uns gekommen.

Wenn es einen schlagenden Beweis gibt, dass trotz dieser gewaltigen Wandelungen Basels in ihm doch Etwas unverändert geblieben, so ist es das vierhundertjährige Alter unserer hohen Schule.

In einem freien Gemeinwesen, wie das unsrige seit unfürdenklichen Zeiten gewesen, ruhen alle

öffentlichen Einrichtungen auf dem Urtheile, der Anerkennung und dem Gemeinsinne der Bürger.

Hätte nun derselbe Geist, welcher im Jahre 1460 die Universität ins Leben rief und bald zu Glanz und Ansehen vor ganz Europa zu erheben wusste, in unserer Stadt nicht bis auf die laufende Stunde sich erhalten, so lebte unsere ehrwürdige Alma Mater nur noch in den Geschichtsbüchern der Vergangenheit und würden wir heute ihren vierhundertjährigen Geburtstag nicht mehr festlich zu begehen haben.

Allerdings ist sie während ihres Bestandes mehr als einmal heftigsten Stürmen ausgesetzt gewesen, die ihr mit dem Untergange droheten; aber getragen von der warmen Liebe und edlen Gesinnung der ehrenvesten Bürgerschaft von Basel, vermochte sie immer denselben zu widerstehen und in dem Drange der Zeiten sich aufrecht zu erhalten.

Gesinnungen und Grundsätze, welche vier Jahrhunderte hindurch so werkthätig und als kräftigster Schutz der Universität sich erwiesen haben, sie werden auch fernerhin unter uns walten und noch lange die feste Grundlage bilden, auf welcher unsere höhere Bildungsanstalt sicher ruhen kann.

Von diesen Hoffnungen erfüllt, bringt der Universität an ihrem vierhundertjährigen Stiftungstage die besten Glückwünsche dar und widmet derselben mit inniger Anhänglichkeit und tiefer Verehrung die nachstehenden Blätter

Die naturforschende Gesellschaft
von Basel

und in deren Auftrag

Christian Friederich Schönbein.

BASEL am 6. Herbstmonat 1860.

CHEMIE.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid.

(Den 31. Aug. 1859.)

Von C. F. Schœnbein.

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dass in mehreren Fällen langsamer Verbrennung, finde diese in reinem oder atmosphärischem Sauerstoffe statt, unter andern Erzeugnissen auch Wasserstoffsuperoxid sich bilde (man sehe meine Abhandlung über die chemische Polarisation des Sauerstoffs), macht für künftige derartige Untersuchungen möglichst empfindliche und zuverlässige Reagentien auf diese merkwürdige Sauerstoffverbindung höchst wünschenswerth, vorzugsweise desshalb, weil dieselbe, wie diess aus spätern Mittheilungen erhellen wird, bisweilen nur in so kleinen Mengen sich erzeugt, dass zu ihrer Nachweisung die bisher bekannten Mittel nicht ausreichen. Ich wenigstens wüsste nicht, wie mit Hilfe derselben in Wasser, das z. B. nur $\frac{1}{20000}$ HO_2 enthielte, noch mit völliger Sicherheit dieses Superoxid erkannt werden könnte.

Die empfindlichsten chemischen Reagentien sind bekanntlich solche, durch welche lebhafte Färbungen entweder hervorgebracht oder aufgehoben werden und über deren Auftreten oder Verschwinden das Auge sicher zu entscheiden vermag. Das Wasserstoffsuperoxid nun ist eine Substanz, welche in kleinsten Mengen mit gewissen Materien zusammengebracht, solche Färbungen hervorruft oder vorhandene aufhebt und welche Wirkungen entweder auf einer durch HO_2 verursachten Oxidation oder Desoxidation beruhen.

1) Jodkaliumkleister und Eisenoxidulsalzlösung. Meinen Erfahrungen gemäss wird durch stark mit Wasser verdünntes HO_2 entweder gar kein Jod oder solches doch nur sehr langsam aus dem Jodkalium abgeschieden, folglich auch der mit diesem Salze vermischte Stärkekleister entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam gebläut. Ich finde aber, dass Wasser, welches nur $\frac{1}{50000}$ HO_2 enthält, wenn mit einigem dünnen Jodkaliumkleister vermischt, beim Zufügen verhältnissmässig sehr kleiner Mengen einer stark verdünnten Eisenoxidulsalzlösung sich rasch tiefblau färbt, woraus erhellt, dass durch die erwähnten Mittel auch noch viel kleinere Quantitäten Wasserstoffsuperoxides augenfälligst und sicher sich nachweisen lassen. In der That wird Wasser mit einem Halbmilliontel Gehaltes an HO_2, welches man zum Behufe der Prüfung auf dieses Superoxid in grösserer Menge, z. B. zu 100 Grammen auf einmal anwendet, noch ziemlich stark gebläut. Diese Färbung tritt zwar bei einer so starken Verdünnung nicht mehr augenblicklich nach zugefügter Eisenoxidulsalzlösung ein, lässt jedoch nicht lange auf sich warten. Noch deutlicher wahrnehmbar ist die eintretende Bläuung für das Auge selbst dann, wenn im Wasser nur ein Zweimilliontel Wasserstoffsuperoxides sich vorfindet.

Hieraus erhellt, dass Jodkaliumkleister in Verbindung

mit Eisenoxidulsalzlösung ein Reagens auf das Wasserstoffsuperoxid ist, welches man sich nicht empfindlicher wünschen kann; ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass zu solchen Reactionen frisch bereiteter Kleister angewendet werden muss, weil derselbe, wenn stark verdünnt, bei warmem Wetter ziemlich bald so sich verändert, dass die Stärke in Dextrin übergeht, was natürlich seiner Empfindlichheit gegen Jod grossen Eintrag thut, wie ich mich hievon durch mehrfache Beobachtung zur Genüge überzeugt habe. Noch muss ich hier eines andern Umstandes gedenken, welcher einen sehr grossen Einfluss auf die Empfindlichkeit unseres Reagens ausübt: es ist die An- oder Abwesenheit selbst kleiner Mengen von Säuren in dem Wasserstoffsuperoxide. Ich habe vorhin erwähnt, dass Wasser, welches nur $\frac{1}{50000}$ HO_2 enthält, mit einigem Jodkaliumkleister vermischt, beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung noch sofort auf das Tiefste gebläut werde. Säuert man ein solches Wasser z. B. durch Schwefelsäure auch nur sehr schwach an, so wird dasselbe, alles Uebrige sonst gleich, den Jodkaliumkleister nicht mehr oder nur äusserst schwach und langsam bläuen. Verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure wirkt in gleicher Weise und es ist kaum nöthig ausdrücklich zu bemerken, dass besagtes HO_2-haltige Wasser, nachdem es durch ein Alkali genau neutralisirt worden, den Jodkaliumkleister wieder eben so stark wie vorhin bläuet. Gesäuertes Wasser mit $\frac{1}{10000}$ Gehalt an Wasserstoffsuperoxid vermag unter Mitwirkung eines Eisenoxidulsalzes allerdings sofort sich zu bläuen, ob es gleich diese Reaction schwächer als die gleiche säurefreie Flüssigkeit zeigt.

2) **Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung.** **Meine früheren Versuche haben dargethan, dass**

aus einem Gemisch der Lösung beider genannten Salze durch Wasserstoffsuperoxid Berlinerblau gefällt wird, weil unter diesen Umständen HO_2 das Eisenoxidsalz in ein Oxidulsalz verwandelt. Da nun schon sehr kleine Mengen Berlinerblaues verhältnissmässig grosse Quantitäten Wassers zu bläuen vermögen, so liess sich zum voraus erwarten, dass eine gemischte Lösung des Cyanid- und Eisenoxidsalzes ein sehr empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxid sein werde und meine darüber angestellten Versuche haben diese Vermuthung auch vollkommen bestätiget.

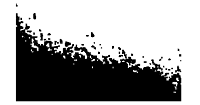
Bei Anwendung desselben verfahre ich in folgender Weise: es wird in eine wässrige Lösung des rothen Blutlaugensalzes, welche ein Tausendtel dieses Cyanides enthält, so viel einer stark verdünnten Eisenoxidsalzlösung getröpfelt, bis die Mischung eine merklich stark gelbbraune Färbung angenommen. Vermischt man nun ein Volumen dieser Flüssigkeit mit etwa einem Volumen Wassers, welches $\frac{1}{50000}$ HO_2 enthält, so grünt sich erst das Gemisch und wird dasselbe, in Folge des sich bildenden Berlinerblaues bald stark gebläut. Auf die angegebene Weise lässt sich im Wasser noch ein Halbmilliontel Wasserstoffsuperoxides, ja selbst noch weniger augenfälligst nachweisen.

Auch hier muss ich bemerken, dass Wasserstoffsuperoxid, conzentrirteres und verdünnteres, durch die Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. beinahe vollkommen gehemmt wird, reducirend auf das Eisenoxidsalz einzuwirken, d. h. aus unserem Doppelreagens Berlinerblau niederzuschlagen. Selbstverständlich erhält es dieses Vermögen wieder durch genaues Neutralisiren der ihm beigemischten Säure. Wahrscheinlich beruht in den beiden erwähnten Fällen dieser hemmende Einfluss der Säuren auf der wohlbekannten Wirkung derselben, die Beständigkeit des Was-

serstoffsuperoxides zu erhöhen. Aus diesen Angaben erhellt somit, dass stark verdünntes HO_2, falls es mittelst Jodkaliumkleisters und Eisenoxidulsalzlösung oder durch ein Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung noch nachweisbar sein soll, keine Spur von freier Säure enthalten darf.

3) Kalipermanganatlösung. Von dem übermangansauren Kali ist wohl bekannt, dass schon winzige Mengen desselben verhältnissmässig sehr grosse Volumina Wassers roth färben. Wasser, das z. B. ein Hunderttausendtel Permanganates enthält, ist noch merklich stark gefärbt und an Wasser mit einem Milliontel Salzgehaltes vermag das Auge noch deutlich einen Stich ins Rothe wahrzunehmen. Ich habe nun vor einiger Zeit gezeigt, dass durch das Wasserstoffsuperoxid gelöstes Kalipermanganat zerstört, d. h. aus dieser Lösung Manganoxid gefällt, ja die Uebermangansäure selbst zu Oxidul reducirt werde, falls der besagten Salzlöung oder dem Wasserstoffsuperoxid, und noch besser beiden etwas Schwefelsäure u. s. w. beigemischt ist. Da unter diesen Umständen ein Manganoxidulsalz gebildet wird, so besitzt deshalb HO_2 das Vermögen die angesäuerte Lösung des übermangansauren Kali's zu entfärben.

Wird zu gesäuertem Wasser mit $\frac{1}{50000}$ Gehalt an HO_2 so viel gesäuerte Permanganatlösung getröpfelt, dass das Gemisch noch deutlich geröthet erscheint, so verschwindet diese Färbung nach kurzer Zeit und ich finde, dass Wasser, in welchem nur ein Milliontel des Superoxides enthalten ist, noch entfärbend auf das gelöste und angesäuerte Kalipermanganat einwirkt, obgleich nicht mehr augenblicklich. Um jedoch noch so kleine Mengen Wasserstoffsuperoxides zu erkennen, ist nothwendig, dass man etwas grössere Quantitäen HO_2-haltigen Wassers zur Prüfung anwende,



Die hiesige naturforschende Gesellschaft hängt durch so vielfache persönliche und sächliche Bande mit der Universität von Basel zusammen, dass das seltene Fest, welches diese ehrwürdige Anstalt heute begehet, auch für jenen Verein eine besondere Bedeutung hat und von seinen Mitgliedern nicht anders als mit freudigen Gefühlen der Theilnahme und Dankbarkeit mitgefeiert werden kann.

Die Universität ist in der That die Mutter, welche vor vierzig und etlichen Jahren unserer Gesellschaft das Leben gab und es hat, wie diess in der Natur der Sache liegt, von ihrer Gründung an bis auf den heutigen Tag zwischen beiden Genossenschaften ununterbrochen die innigste Wechselwirkung stattgefunden,

in der Regel bei meinen Untersuchungen auf HO_2 diese beiden Reagentien an. Im Falle ich mit Flüssigkeiten zu thun habe, die etwas reicher an Wasserstoffsuperoxid sind, mache ich von der verdünnten Chromsäurelösung in Verbindung mit reinem Aether Gebrauch.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass nur mit Hilfe der oben beschriebenen Reagentien es mir möglich wurde, die Thatsachen zu ermitteln, welche den Gegenstand der folgenden Mittheilung ausmachen und von denen ich glaube, dass sie einen nicht unwesentlichen Beitrag zur genauern Kenntniss der bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichem reinen oder atmosphärischen Sauerstoff erfolgenden langsamen Oxidation vieler Materien liefern werden.

---

2. Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxides aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas unter dem Berührungseinflusse des Zinkes, Kadmiums, Bleies und Kupfers.

(Von C. F. Schœnbein.)

In einer frühern Abhandlung ist von mir gezeigt worden, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischem, d. h. gewöhnlichem Sauerstoff (O) neben ozonisirtem Sauerstoff (⊖) gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein komme, und da wir diese Verbindung als HO + ⊕ betrachten dürfen, so zog ich hieraus den Schluss, dass bei der besagten Verbrennung der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Von der Vermuthung ausgehend, dass auch noch bei andern langsamen, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen unorganischer Körper ein gleicher Vorgang stattfinde, richtete ich mein Augenmerk auf die oxidirbarern metallischen Elemente und stellte zunächst

Versuche mit dem Zink an, einmal weil dieses Metall, mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser in Berührung gesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich rasch sich oxidirt; ferner weil ich zuvor ermittelt hatte, dass selbst zertheiltes Zink verhältnissmässig langsam desoxidirend auf das Wasserstoffsuperoxid einwirkt und gegen Letzteres auch das Zinkoxid gleichgültig sich verhält, so dass also, ähnlich dem Phosphor und der phosphorichten Säure, auch das metallische Zink und dessen Oxid mit HO_2 in Berührung stehen können, ohne dass dadurch diese sonst so leicht zersetzbare Verbindung augenblicklich zerstört würde. Andererseits haben meine frühern Versuche dargethan, dass der ozonisirte Sauerstoff vom zertheilten Zinke schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Oxid gierigst aufgenommen wird.

Sollte nun der neutrale Sauerstoff unter dem gleichzeitigen Berührungseinflusse des Zinkes und Wassers eben so wie unter demjenigen des Phosphors und Wassers chemisch polarisirt werden, so müsste der in Folge hievon auftretende negativ-active Sauerstoff sofort mit dem Metalle zu Oxid sich verbinden und der gleichzeitig zum Vorschein kommende positiv-active Sauerstoff zunächst mit dem vorhandenen Wasser zu Wasserstoffsuperoxid zusammentreten, ohne dass Letzteres von dem noch anwesenden Metalle oder seinem Oxide sofort wieder zerstört würde. Erhielte man also bei der gleichzeitigen Berührung des Zinkes mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser ausser dem Zinkoxid auch noch nachweisbare Mengen von HO_2, so dürfte man nach meinem Ermessen aus einer solchen Thatsache den Schluss ziehen, dass wie durch Phosphor und Wasser, so ebenfalls durch Zink und Wasser der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, wenn auch bei der langsamen Oxidation dieses Metalles kein freier ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommen sollte.

Vor der Hand mögen derartige hypothetische Ansichten manchem Chemiker noch sonderbar genug vorkommen, aber ich will es bei diesem Anlass unverholen sagen, dass sie allein es waren, welche mich veranlassten zu versuchen, ob nicht unter dem Berührungseinflusse des Zinkes aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxid sich erzeugen lasse. Mag nun mit der Richtigkeit einer solchen Ansicht es sich verhalten, wie da will, jedenfalls hat mich dieselbe zur Entdeckung der merkwürdigen Thatsache geführt, dass bei der langsamen, in feuchtem reinen gewöhnlichen oder atmosphärischen Sauerstoff stattfindenden Oxidation nicht nur des Zinkes, sondern auch noch anderer Metalle, wirklich Wasserstoffsuperoxid in merklicher Menge gebildet wird, wie darüber die nachstehenden Angaben auch nicht einen Schatten von Zweifel übrig lassen können.

Ich habe geglaubt, diese Bemerkungen der Angabe der von mir ermittelten neuesten Thatsachen vorausschicken zu sollen, weil ich der Meinung bin, dass die Kenntniss der Art und Weise, in der ein Forscher zur Entdeckung einer ungewöhnlichen Thatsache gelangt ist, beinahe eben so interessant sei, als diejenige des Ergebnisses der Forschung selbst, und gewiss wäre es für die Geschichte der Wissenschaft sehr wünschenswerth, wenn die Naturforscher häufiger und genauer, als sie diess zu thun pflegen, ihre Fachsgenossen mit den Wegen bekannt machten, auf welchen sie zu einer wissenschaftlich werthvollen Entdeckung geführt worden. Freilich erfordern solche Angaben eine Offenheit, bei welcher der Ehrgeiz und die Eitelkeit nicht immer ihre Rechnung finden, weil dieselben nicht selten Bekenntnisse von Irrthümern enthalten müssen, welche bekanntlich ungern genug öffentlich abgelegt werden.

Gehen wir nun zur nähern Beschreibung der oben erwähnten Versuche und ihrer Ergebnisse über.

1) **Bildung des Wasserstoffsuperoxides unter dem Einflusse des Zinkes.** In einer litergrossen Flasche wurden 100 Gramme Zinkspähne von reinster metallischer Oberfläche und 50 Gramme destillirten Wassers mit reinem gewöhnlichen Sauerstoff etwa 10 Minuten lang lebhaft zusammengeschüttelt, während welcher Zeit das Wasser durch das einstweilen gebildete Zinkoxid ein milchiges Aussehen annahm. Diese Flüssigkeit, vom Metall abgegossen und filtrirt, brachte folgende Wirkungen hervor.

a) Etwa fünf Gramme derselben, mit einigen Tropfen frisch bereiteten verdünnten Jodkaliumkleisters vermischt, färbten sich bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenvitriollösung tiefblau.

b) Das gelbbraune, aus verdünnten Lösungen des Kaliumeisencyanides und eines Eisenoxidsalzes (man sehe die voranstehende Mittheilung) bereitete Gemisch wurde beim Vermengen mit unserer Flüssigkeit anfänglich grün und bald blau in Folge der stattfindenden Ausscheidung von Berlinerblau.

c) Noch merklich stark durch Kalipermanganatlösung geröthetes und durch SO_3 etwas angesäuertes Wasser mit unserer ebenfalls schwach angesäuerten Flüssigkeit vermischt, wurde beinahe augenblicklich entfärbt in Folge der Reduction der Uebermangansäure und Bildung eines Manganoxidulsalzes.

d) Unsere mittelst Indigotinctur noch deutlich gebläuete Flüssigkeit wurde bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich entfärbt.

e) Die Flüssigkeit nur kurze Zeit mit Platinmohr, den Superoxiden des Bleies und Manganes oder den Oxiden der edlen Metalle geschüttelt, hat vollständig die Fähigkeit verloren, die eben angegebenen oxidirenden und desoxidirenden Wirkungen hervorzubringen.

Ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass man bei diesen Versuchen anstatt des reinen Sauerstoffes auch atmosphärische Luft anwenden kann, um die gleichen Ergebnisse zu erhalten, und füge noch bei, dass bei lebhaftem Schütteln schon nach wenigen Minuten das vom Zink abgegossene und mit Jodkaliumkleister versetzte Wasser durch einige Tropfen Eisenvitriollösung merklich stark gebläuet wird.

Aus obigen Angaben allein schon geht mit Gewissheit hervor, dass unsere Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxid enthält: denn die unter dem Einflusse der Eisenvitriollösung bewirkte Ausscheidung von Jod aus Jodkalium (Bläuung des Jodkaliumkleisters), die Reduction der Uebermangansäure zu Oxidul, die Fällung von Berlinerblau aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung, die unter dem Einflusse eines Eisenoxidulsalzes bewerkstelligte rasche Zerstörung der Indigolösung und die Aufhebung dieser oxidirenden und desoxidirenden Eigenschaften unserer Flüssigkeit durch Platinmohr, Bleisuperoxid u. s. w. lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass in dem mit Zink und Sauerstoff geschüttelten Wasser HO_2 enthalten sei. Weiter unten sind aber noch einige andere Thatsachen angegeben, welche auch den Ungläubigsten überzeugen müssen, dass bei der langsamen Oxidation des Zinkes und noch anderer Metalle in feuchter Luft ziemlich namhafte Mengen Wasserstoffsuperoxides sich bilden.

Viel rascher und bequemer lässt sich HO_2-haltiges Wasser erhalten, wenn man anstatt reinen Zinkes das amalgamirte Metall anwendet, ein Verfahren, das ich Denjenigen empfehlen möchte, welche meine Versuche wiederholen wollen, und welches ich auch desshalb hier näher beschreiben werde, weil dasselbe zu einem lehrreichen Collegienversuche sich eignet.

100 Gramme Quecksilbers und eben so viel Zinkspähne

werden in einem Becherglase mit schwefel- oder salzsäurehaltigem Wasser übergossen und durch einen Glasstab mit einander in Berührung gebracht, unter welchen Umständen sich schnell ein grobpulveriges Amalgam bildet. Nachdem das Metallgemisch mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgewaschen worden, bringt man dasselbe, etwas locker geschichtet, auf einen Glastrichter mit etwas enger Ausflussmündung, damit das Amalgam nicht durchfallen kann; man setzt diesen Trichter auf eine Flasche und leitet aus einem etwas höher gestellten Gefässe durch einen engen Heber einen dünnen Strahl destillirten Wassers auf das Metallgemisch, so dass Letzteres nur spärlich und langsam von der Flüssigkeit bespült wird, d. h. das durchfliessende Wasser und der atmosphärische Sauerstoff gleichzeitig mit dem Amalgam in Berührung kommen. Sind auf diese Weise im Laufe einiger Minuten z. B. 300 Gramme Wassers nur einmal über das Amalgam geflossen, so wird diese Flüssigkeit schon die Eigenschaft besitzen, mit Jodkaliumkleister und Eisenoxidulsalzlösung merklich stark sich zu bläuen, wie überhaupt alle die oben erwähnten Reactionen des Wasserstoffsuperoxides hervorzubringen. Lässt man das gleiche Wasser ein zweites, drittes u. s. w. Mal über das Zinkamalgam in der beschriebenen Weise fliessen, so wird selbstverständlich diese Flüssigkeit etwas reicher an Wasserstoffsuperoxid, so dass Wasser, welches z. B. zwölf Mal über das Metallgemisch geflossen, die besagten Reactionen in sehr augenfälliger Weise verursacht.

Obgleich bei dem beschriebenen Verfahren das Wasser klar abläuft, wie oft es auch über das Amalgam gegangen sein mag und letzteres sein metallisch glänzendes Aussehen längere Zeit hindurch beibehält, so bildet sich nichts desto weniger gleichzeitig mit HO_2 auch Zinkoxidhydrat, wie daraus erhellt, dass das Metallgemisch, nachdem es einige Zeit zur Bildung von Wasserstoffsuperoxid benützt worden,

das mit ihm geschüttelte Wasser sofort stark milchig macht, was eben von dem erwähnten Zinkoxide herrührt. Anstatt das Wasser langsam über das Amalgam laufen zu lassen, kann man diese Flüssigkeit auch in einer sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche mit dem Metallgemisch schütteln und ist diess nur einige Sekunden lang geschehen, so wird das so behandelte Wasser schon das Vermögen besitzen, unter der oben erwähnten Bedingung den Jodkaliumkleister tief zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxides augenfälligst hervorzubringen. Noch finde ich nöthig hier zu bemerken, dass weder Wasserstoffsuperoxid noch Zinkoxidhydrat entsteht, wie lange man auch bei vollkommenem Ausschlusse des reinen oder atmosphärischen Sauerstoffes das reine Zink oder dessen Amalgam mit destillirtem Wasser in Berührung stehen lassen mag, was da zeigt, dass an der Bildung der beiden genannten Verbindungen der freie gewöhnliche Sauerstoff einzig und allein Theil hat. Eben so wenig hat das Quecksilber als solches irgend etwas mit der Erzeugung des Wasserstoffsuperoxides u. s. w. zu thun; denn wie lange man auch dieses Metall mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser schütteln mag, so lassen sich in Letzterem doch nicht die geringsten Spuren von HO_2 nachweisen. Meinem Dafürhalten nach begünstiget das amalgamirte Zink die Erzeugung des Wasserstoffsuperoxides einfach desshalb, weil es durch das Quecksilber stärker vertheilt ist und daher dem Sauerstoff und dem Wasser eine grössere Wirkungsoberfläche darbietet, als diess das blosse Zink zu thun vermag. Hiezu kommt noch, dass das amalgamirte Zink sehr lange eine rein metallische Oberfläche sich erhält, während das reine Zink, wenn einige Zeit mit Wasser und Sauerstoffgas geschüttelt, ein mattes Aussehen annimmt, welcher Umstand hemmend auf die Bildung des Wasserstoffsuperoxides einwirken muss, weil für dieselbe conditio sine qua non ist, dass metallisches

Zink gleichzeitig in unmittelbarer Berührung mit Sauerstoff und Wasser stehe.

Nach dem Gesagten möchte man vielleicht geneigt sein zu vermuthen, dass durch hinreichend langes Behandeln einer gegebenen Wassermenge mit Sauerstoff und Zink oder dessen Amalgam das Wasser gänzlich in Wasserstoffsuperoxid verwandelt werden könnte. Sicherlich würde diess auch geschehen, falls das genannte Metall gegen das gebildete HO_2 völlig gleichgültig sich verhielte. Dem ist aber nicht so, wie die Thatsache zeigt, dass HO_2-haltiges Wasser, unter völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft mit Zink oder seinem Amalgam in Berührung gesetzt, nach einiger Zeit seine oxidirenden und reducirenden Eigenschaften unter Bildung von Zinkoxidhydrat verliert, was beweist, dass das Metall auf Kosten des Wasserstoffsuperoxides sich oxidirt, gerade so, wie auch die phosphorichte Säure dem mit ihr vermischten HO_2 allmählig Sauerstoff entzieht und dadurch in Phosphorsäure verwandelt wird.

Dieses Verhalten des Zinkes hat zur nothwendigen Folge, dass im Laufe der Behandlung des Metalles mit Wasser und Sauerstoff zwei einander entgegengesetzte Vorgänge stattfinden: Bildung und Zerstörung von Wasserstoffsuperoxid, und klar ist, dass in dem mit Zink und Sauerstoff geschüttelten Wasser auch im Falle einer erfolgenden Erzeugung von HO_2 hievon selbst nicht eine Spur sich vorfände, wenn von dieser Verbindung durch das Metall gleichzeitig wieder eben so viel zerstört als gebildet würde. Da diess aber nicht der Fall ist, d. h. beim Schütteln des Zinkes mit Wasser und Sauerstoff, anfänglich wenigstens, etwas mehr HO_2 erzeugt als zersetzt wird, so lässt sich dasselbe eben desshalb mit Hilfe der oben genannten so höchst empfindlichen Reagentien nachweisen und durch dieselben auch ermitteln, dass nur während einer sehr kur-

zen Zeit des Schüttelns der Gehalt des Wassers an HO_2 zunimmt, wie aus nachstehenden Angaben zu ersehen ist.

Nachdem in einer litergrossen Flasche 200 Gramme Zinkamalgames mit 200 Grammen Wassers und atmosphärischem Sauerstoff eine Minute lang lebhaft zusammen geschüttelt worden waren, fand sich in dem abfiltrirten Wasser $\frac{1}{72000}$ —, nach zwei Minuten langem Schütteln $\frac{1}{57000}$ —, nach vier Minuten langem ununterbrochenen Schütteln $\frac{1}{48000}$ Wasserstoffsuperoxides vor, und nun konnte durch fortgesetztes Schütteln der Gehalt des Wassers an HO_2 nicht mehr merklich vergrössert werden.

Diese Gehalte des Wassers an HO_2 wurden in folgender einfacher Weise bestimmt. Ich stellte mir erst eine Probeflüssigkeit von bekanntem HO_2-Gehalte dar, z. B. von $\frac{1}{24000}$, welche durch SO_3 schwach angesäuert wurde und dann eine ebenfalls schwach angesäuerte und stark verdünnte aber noch ziemlich tief gefärbte Kalipermanganatlösung. Hierauf wurde ermittelt, wie viele Tropfen der Letztern durch ein gegebenes Volumen des verdünnten Wasserstoffsuperoxides sich entfärben lassen, und fand ich, dass z. B. 20 Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit 24 Tropfen meiner normalen Permanganatlösung zu entfärben vermochten, so hatte ich ein Mass für die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxidgehaltes des mit Zink und Sauerstoffgas geschüttelten Wassers. Wurden z. B. acht Tropfen der besagten Permanganatlösung durch 20 Kubikcentimeter Wassers, das mit Zinkamalgam und atmosphärischer Luft eine Minute lang geschüttelt worden, vollständig entfärbt, so schloss ich daraus, dass die untersuchte Flüssigkeit $\frac{1}{72000}$ HO_2 enthalte, 16 entfärbte Tropfen zeigten die doppelte Menge von HO_2

an u. s. w, und ich will bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen noch beizufügen, dass das auf seinen HO_2-Gehalt zu prüfende Wasser vor seiner Vermischung mit der gesäuerten Kalipermanganatlösung immer durch SO_3 schwach angesäuert wurde, um die vollständige Reduction der Uebermangansäure zu Oxidul zu bewerkstelligen, d. h. die Ausscheidung von Manganoxid zu verhindern und die gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit herbeizuführen.

Wie vorhin bemerkt worden, lässt sich durch Schütteln des reinen Wassers mit Zinkamalgam und Sauerstoff eine Flüssigkeit erhalten, deren Maximumgehalt an Wasserstoffsuperoxid nur etwa $\frac{1}{48000}$, im günstigsten Falle $\frac{1}{45000}$ beträgt, bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes ist es jedoch möglich, an HO_2 merklich reichere Flüssigkeiten zu erhalten, und dieser Kunstgriff besteht einfach darin, anstatt des reinen HO mit Schwefel- oder Salzsäure vermischtes Wasser anzuwenden.

Wurden 200 Gramme Zinkamalgames mit eben so viel Wasser, das 1 % Schwefelsäure enthielt, in einer litergrossen Flasche mit atmosphärischem Sauerstoff eine Minute lang lebhaft zusammen geschüttelt, so enthielt die abgegossene Flüssigkeit schon $\frac{1}{30000}$ —, nach zwei Minuten langem Schütteln $\frac{1}{23000}$ —, nach vier Minuten $\frac{1}{12000}$ —, nach fünf Minuten $\frac{1}{9000}$ — und nach sechs Minuten $\frac{1}{6000}$ Wasserstoffsuperoxides. Längeres Schütteln vermochte den Gehalt des sauren Wassers an HO_2 nicht mehr zu steigern. Aus diesen Zahlen, die freilich nur als annähernd genau zu nehmen sind, und welche bei jedem einzelnen V[illegible]uche wieder etwas anders ausfallen, ersieht man, [illegible] bei A[illegible]dung gesäuerten Wassers ungefähr in d[illegible] [illegible] it

Flüssigkeiten sich erhalten lassen völlig acht Male reicher an HO_2 als diejenigen sind, welche man mit reinem Wasser gewinnen kann. Wahrscheinlich beruht dieser Einfluss der Säuren auch wieder auf ihrer bekannten Eigenschaft, den Grad der Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxides merklich zu vermindern, welches Verhalten mich wenigstens veranlasste, bei meinen Versuchen gesäuertes Wasser statt des reinen anzuwenden, in der Hoffnung, dadurch an HO_2 reichere Flüssigkeiten zu erhalten.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, erreicht auch der Gehalt des gesäuerten und mit Zinkamalgam und Sauerstoff behandelten Wassers an HO_2 bald sein Maximum, was natürlich ebenfalls wieder seinen nächsten Grund in der Fähigkeit des amalgamirten Zinkes hat, selbst dem gesäuerten Wasserstoffsuperoxid Sauerstoff zu entziehen, so dass also auch beim Schütteln des gesäuerten Wassers mit dem Metallgemisch und Sauerstoff HO_2 gleichzeitig gebildet und zerstört wird, natürlich unter Erzeugung von schwefelsaurem Zinkoxid.

Das gesäuerte und mit dem Maximum von HO_2 beladene Wasser, ein solches also, welches $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{6000}$ Wasserstoffsuperoxides enthält, bringt folgende Reactionen hervor.

a) Einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung mit etwa fünf Grammen besagter Flüssigkeit vermischt, färben Letztere anfänglich noch deutlich lasurblau, welche Färbung aber unter sichtlicher Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Chromoxidsulfat bald verschwindet, wodurch die Flüssigkeit schwach grünlich gefärbt wird. Bei Anwendung noch grösserer Volumina des sauren HO_2-haltigen Wassers werden natürlich diese Erscheinungen viel augenfälliger.

b) Werden fünf Gramme solchen HO_2-haltigen Wassers und zehn Gramme reinen Aethers mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung in einem Probegläschen einige Augenblicke zusammen geschüttelt, so erscheint der abgeschiedene Aether merklich stark lasurblau gefärbt.

c) Die gesäuerte Lösung des Kalipermanganates mit unserer Flüssigkeit vermischt, verursacht, indem sie sich augenblicklich entfärbt, eine bemerkliche Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

d) Ein Gemisch unserer Flüssigkeit mit Jodkaliumkleister wird beim Zufügen verhältnissmässig sehr kleiner Mengen von verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich ziemlich tief gebläut und noch tiefer und rascher, wenn die Säure der HO_2-haltigen Flüssigkeit vorher durch ein Alkali genau neutralisirt worden.

e) Unsere Flüssigkeit durch Indigotinctur stark gebläut, entfärbt sich bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich.

f) Frische Guajaktinctur mit unserer genau neutralisirten HO_2-haltigen Flüssigkeit vermischt, färbt sich beim Zufügen einiger Tropfen Blutkörperchenlösung bald blau, welche Reaction bekanntlich ebenfalls dem Wasserstoffsuperoxid zukommt, die aber säurehaltiges HO_2 nicht hervorbringt, trotz der Anwesenheit von Blutkörperchen.

Kaum wird nach den oben gemachten Angaben nöthig sein noch ausdrücklich zu bemerken, dass das gesäuerte HO_2-haltige Wasser aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxidsalzlösung kein Berlinerblau niederschlägt, das zuvor neutralisirte diess aber thut.

Die angeführten Thatsachen, denke ich, werden zur Genüge zeigen, dass beim Schütteln schwefelsäurehaltigen

Wassers mit Zinkamalgam und gewöhnlichem Sauerstoff so viel Wasserstoffsuperoxid erzeugt werden kann, dass damit die augenfälligsten und charakteristischten Wirkungen dieser Verbindung sich hervorbringen lassen.

2) Bildung des Wasserstoffsuperoxides unter dem Einflusse des Kadmiums. Kadmiumspähne von reinster Oberfläche, oder noch besser das amalgamirte Metall mit reinem oder gesäuertem Wasser und gewöhnlichem reinen oder atmosphärischen Sauerstoff geschüttelt, verursachen die Bildung von Wasserstoffsuperoxid; es verhält sich, bezüglich der Erzeugung dieser Verbindung, das Kadmium überhaupt ganz und gar wie das Zink, wesshalb alles, was unter dem voranstehenden Paragraphen angegeben worden ist, auch auf das Kadmium bezogen werden darf, was eine nähere Beschreibung der mit diesem Metalle von mir angestellten Versuche völlig überflüssig macht.

3) Bildung des Wasserstoffsuperoxides unter dem Einflusse des Bleies. Wird chemisch reines, auf volta'schem Wege dargestelltes und fein zertheiltes Blei mit reinem gewöhnlichen oder atmosphärischen Sauerstoff und destillirtem Wasser nur kurze Zeit geschüttelt, so besitzt die vom Metall und gebildeten Bleioxid abfiltrirte Flüssigkeit die Fähigkeit, den damit vermischten Stärkekleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung schon ziemlich stark zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxides hervorzubringen. Am bequemsten ist es jedoch, sich eines flüssigen Bleiamalgames zu bedienen, von welchem 100 Gramme nur einige Sekunden lang mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft und fünfzig Grammen destillirten Wassers geschüttelt zu werden brauchen, damit diese Flüssigkeit die oben erwähnten Reactionen in augenfälligster Weise hervorbringe. Es tritt aber auch in diesem Fall bald ein Maximum des gebildeten Wasserstoffsuperoxides ein, das

etwa $\frac{1}{50000}$ des angewendeten Wassers beträgt. Die Anwesenheit von Schwefelsäure in dem Wasser steigert ebenfalls in sehr merklichem Grade die Menge des gebildeten HO_2, wie daraus erhellt, dass fünfzig Gramme Wassers von 1 % Schwefelsäuregehalt, drei Minuten lang mit dem Amalgame geschüttelt, durch verdünnte Chromsäurelösung schon deutlich gebläut wird und Aether mit solchem Wasser und einigen Tropfen gelöster Chromsäure geschüttelt, eine noch tiefere lasurblaue Färbung annimmt. Natürlich werden auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxides von dem gesäuerten und mit Bleiamalgam und Sauerstoff geschüttelten Wasser in einer sehr augenfälligen Weise hervorgebracht, ich habe jedoch dasselbe nie über etwa $\frac{1}{8000}$ an HO_2-gehalt bringen können, wie lange ich es auch mit dem besagten Amalgam und Sauerstoff behandeln mochte und dieses Maximum trat schon nach wenigen Minuten ein.

Kaum ist nöthig beizufügen, dass sich unter diesen Umständen neben HO_2 gleichzeitig auch Bleioxidsulfat bildet, wie bei der Behandlung des Zink- und Kadmiumamalgames Sulfate sich erzeugen.

4) Bildung des Wasserstoffsuperoxides unter dem Einflusse des Kupfers. Durch Schütteln des reinen Wassers mit Kupferspähnen und gewöhnlichem Sauerstoffgas ist es mir nicht gelungen, eine Flüssigkeit zu erhalten, in der sich mit Hilfe der empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsuperoxid auch nur schwache Spuren dieser Verbindung sich hätten nachweisen lassen. Anders verhält sich aber die Sache bei Anwendung gesäuerten Wassers, wie nachstehende Angaben darthun werden.

Schüttelt man z. B. 100 Gramme reiner Kupferspähne mit 50 Grammen destillirten Wassers von 1 % Schwefelsäuregehalt in einer litergrossen Flasche nur 4—5 Minuten

lang mit atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so zeigt die abgegossene Flüssigkeit, mit meiner normalen Kalipermanganatlösung geprüft, schon einen HO_2-gehalt von etwa $\frac{1}{10000}$, wesshalb auch die Flüssigkeit nicht nur den Jodkaliumkleister bei Zusatz verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläut, sondern auch durch verdünnte Chromsäurelörung eine deutlich lasurblaue Färbung annimmt, welche natürlich unter sichtlicher Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Chromoxidsulfat wieder verschwindet. Selbsverständlich färbt diese Flüssigkeit bei Zusatz einiger Tropfen Chromsäurelösung den mit ihr geschüttelten Aether stark lasurblau, wie sie überhaupt alle die das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnenden Reactionen in augenfälligster Weise hervorbringt so, dass nicht im Mindesten daran zu zweifeln ist, dass bei der gleichzeitigen Berührung zwischen Kupfer, schwefelsäurehaltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff rasch schon merkliche Mengen HO_2 entstehen, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Kupferoxidsulfat. Wie in den oben erwähnten Beispielen tritt auch in dem vorliegenden Falle bald ein Maximumgehalt des gesäuerten Wassers an Wasserstoffsuperoxid ein, was selbstverständlich darin wieder seinen Grund hat, dass das metallische Kupfer desoxidirend auf HO_2 einwirkt.

Die Thatsache nun, dass das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer den gewöhnlichen Sauerstoff bestimmen, mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxid sich zu verbinden, gibt der Vermuthung Raum, dass auch noch andere Metalle dieses Vermögen besitzen und ich will jetzt schon bemerken, dass ich bereits einige Thatsachen ermittelt habe, welche eine solche Vermuthung zur Gewissheit machen. Ich behalte mir jedoch vor, die Ergebnisse meiner Versuche über diesen Gegenstand in einer spätern Abhandlung mitzutheilen. Ei-

nige Ansichten über die in feuchter atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Oxidationsvorgänge überhaupt, zu welchen die oben mitgetheilten Thatsachen mich geführt haben, will ich in einem eigenen Abschnitte näher entwickeln.

Nachtrag.

Im Vorstehenden ist gezeigt worden, dass das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer, wenn mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft nur kurze Zeit geschüttelt, die Bildung merklicher Mengen von Wasserstoffsuperoxid verursachen.

Diese Thatsachen liessen mich vermuthen, dass unter den gleichen Umständen auch noch andere Metalle das nämliche zu thun vermöchten und aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dass dem wirklich so ist.

1. Zinn. Blosses Wasser mit reinstem zertheilten Zinne oder auch mit dem flüssigen Amalgame dieses Metalles und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft selbst noch so lange zusammengeschüttelt, gab mir nie eine Flüssigkeit, in welcher ich mit den empfindlichsten Reagentien auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxid hätte nachweisen können. Schüttelt man aber etwa 50 Gramme Wassers, 1 % Schwefelsäure enthaltend, mit 100 Grammen noch flüssigen Zinnamalgames vier bis fünf Minuten lang lebhaft zusammen, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit schon so viel HO_2, dass sie mit dem doppelten Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, jenen noch deutlich lasurblau färbt und eben so die übrigen oxidirenden und reducirenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxides hervorbringt,



2. Wismuth. Reines Wasser mit dem Amalgame dieses Metalles und atmosphärischer Luft nur wenige Minuten zusammengeschüttelt, wird HO_2-haltig, wie diess die oft erwähnten oxidirenden und desoxidirenden Reactionen unserer Flüssigkeit ausser Zweifel stellen. Bei Anwendung schwefelsäurehaltigen Wassers erhält man sehr bald eine Flüssigkeit, welche schon durch blosse Chromsäurelösung deutlich lasurblau gefärbt wird.

3. Eisen. Durch Schütteln des reinen Wassers mit atmosphärischem Sauerstoff und blossem Eisen, in welcher Beschaffenheit auch dieses Metall angewendet werden mochte, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, eine HO_2-haltige Flüssigkeit zu erhalten, unter sonst gleichen Umständen aber wohl mit Eisenamalgam, das ich mir in folgender Weise bereitete.

Ein Amalgam aus einem Theile Natriums und neun und neunzig Theilen Quecksilbers bestehend wurde mit concentrirter Eisenchlorürlösung einige Zeit zusammengerieben und das entstandene etwas dickliche Eisenamalgam so lange mit Wasser behandelt, bis dieses vollkommen rein ablief. Schüttelte ich diese Metallverbindung mit einigem reinen Wasser und atmosphärischer Luft in einer geräumigen Flasche nur kurze Zeit zusammen, so trübte sich die Flüssigkeit in Folge kleiner Mengen entstandenen Eisenoxides und zeigte dieselbe abfiltrirt folgende Reactionen: Jodkaliumkleister damit vermischt, bläuete sich bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich auf das Tiefste; durch Indigotinctur merklich stark gebläut, entfärbte sie sich rasch beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung; ein wenig durch SO_3 angesäuert, entfärbte sie Kalipermanganatlösung; mit einem Gemisch verdünnter Lösungen von Kaliumeisencyanid und Eisenoxidsalz vermengt, bläuete sie sich bald in Folge gebildeten Berlinerblaues. Diese Thatsachen zeigen, dass

besagte Flüssigkeit die für das Wasserstoffsuperoxid so charakteristischen oxidirenden und reducirenden Wirkungen hervorbringt und somit sicherlich auch diese Verbindung enthält.

Wendet man anstatt des reinen Wassers schwefelsäurehaltiges an, so wird kein HO_2 erhalten, weil unter diesen Umständen ein Eisenoxidulsalz entsteht, mit welchem bekanntlich das Superoxid nicht zusammen treffen kann, ohne dass es sofort ein Aequivalent seines Sauerstoffes an jenes Salz abtrete.

Aus der Abwesenheit von HO_2 in dem schwefelsäurehaltigen mit Eisenamalgam und atmosphärischem Sauerstoff geschüttelten Wasser folgt jedoch nicht, dass unter diesen Umständen besagtes Superoxid nicht gebildet werde; es ist für mich im Gegentheil so gut als gewiss, dass auch hierbei HO_2 entstehe, aber unmittelbar nach seiner Erzeugung durch das gleichzeitig sich bildende Eisenoxidulsulfat wieder zerstört werde.

Da in dem etwas zähen Eisenamalgam nachdem es einige Zeit mit Wasser und atmosphärischer Luft behandelt worden, merkliche Mengen Eisenoxides stecken bleiben, so geschieht es, dass mit einem so beschaffenen Eisenamalgam kein Wasserstoffsuperoxid mehr erhalten werden kann, wie lange man jenes auch mit Wasser und Luft schütteln mag. Unter diesen Umständen wird nämlich HO_2 eben so schnell durch das Eisenoxid zerstört als gebildet; um jedoch das Amalgam wieder brauchbar zu machen, hat man dasselbe nur, erst mit salzsäurehaltigem- und dann zu wiederholten Malen mit reinem Wasser auszuwaschen.

4. Chrom. Reines Wasser nur kurze Zeit mit Chromamalgam (mittelst Kalium- oder Natriumamalgames und einer conzentrirten Lösung salzsauren Chromoxides dargestellt), und atmosphärischem Sauerstoff geschüttelt, erlangt die Eigenschaft, den Jodkaliumkleister bei Zusatz einiger



Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung tief zu bläuen wie auch die übrigen oxidirenden und reducirenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxides hervorzubringen. Mit SO_3 gesäuertem Wasser kann eine Flüssigkeit erhalten werden, welche das doppelte Volumen reinen Aethers mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung vermischt, noch merklich bläut, falls man diesen Aether einige Male mit neuen Antheilen der sauren Flüssigkeit und Chromsäurelösung behandelt. Ich füge noch bei, dass während der Bildung von HO_2 bei Anwendung reinen Wassers eine bräunliche Materie entsteht, welche ohne Zweifel von oxidirtem Chrome herrührt.

5. Alumium. Reines Wasser mit fein zertheiltem Alumium und atmosphärischer Luft einige Zeit geschüttelt, vermag bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister merklich stark zu bläuen, die gesäuerte Kalipermanganatlösung zu entfärben u. s. w., und kaum ist nöthig ausdrücklich zu bemerken, dass bei längerer Behandlung des Metalles mit Wasser und Luft sich einige Thonerde bildet. Durch SO_3 angesäuertes Wasser scheint in dem vorliegenden Falle weder die Bildung von HO_2 noch die Oxidation des Alumiums in merklichem Grade zu begünstigen. Wasser, nur Spuren von Kali oder Natron enthaltend und kurze Zeit mit dem Metall und atmosphärischer Luft geschüttelt, färbt, nachdem die Flüssigkeit durch Schwefelsäure genau neutralisirt worden, den Jodkaliumkleister unter Beihilfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung tief blau. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass auch während der langsamen Oxidation des Alumiums in wasserhaltigem atmosphärischem Sauerstoff noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides gebildet werden.

6. Nickel. Auch mit diesem Metall, für sich allein angewendet, ist es mir noch nicht gelungen, Wasserstoffsuperoxid zu erhalten, wohl aber mit Nickelamalgam, ge-

rade so bereitet, wie dasjenige des Eisens. Hat man jene Metallverbindung nur kurze Zeit mit atmosphärischem Sauerstoff und reinem Wasser zusammengeschüttelt, so besitzt Letzteres schon die Eigenschaft, den damit vermischten Jodkaliumkleister bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung tief zu bläuen, wie auch die übrigen oxidirenden und reducirenden Wirkungen von HO_2 hervorzubringen. Das Maximum des Gehaltes einer solchen Flüssigkeit an HO_2 vermochte ich jedoch nicht über $\frac{1}{50000}$ zu bringen, wendet man aber SO_3-haltiges Wasser an, so lässt sich dasselbe so stark mit Wasserstoffsuperoxid beladen, dass es schon durch blosse Chromsäurelösung merklich stark lasurblau gefärbt wird.

7. Kobalt. Reines Wasser mit Kobaltamalgam (nach Art des Nickelamalgames bereitet) und atmosphärischer Luft nur wenige Minuten lang zusammengeschüttelt, zeigt alle Oxidations- und Reductionswirkungen, welche das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnen.

8. Mangan. Wird reines Wasser mit Manganamalgam (mittelst Chlormanganes und Natriumamalgames dargestellt) und atmosphärischer Luft nur kurze Zeit geschüttelt, so vermag es den Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung tief zu bläuen, wie auch die übrigen oxidirenden und reducirenden Wirkungen von HO_2 zu verursachen. Durch fünf Minuten langes Schütteln schwefelsäurehaltigen Wassers erhielt ich eine Flüssigkeit, welche das doppelte Volumen reinen Aethers beim Vermischen mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung deutlich lasurblau zu färben vermochte, welche Thatsachen zur Genüge beweisen, dass auch das Mangan die Bildung von Wasserstoffsuperoxid veranlasst, während das Metall in Berührung mit Wasser in atmosphärischem Sauerstoff sich langsam oxidirt.

Aus obigen und meinen frühern Angaben ersehen wir, dass jetzt schon zwölf sehr verschiedenartige metallische Körper bekannt sind, welche während ihrer langsamen Oxidation in reinem oder atmosphärischem Sauerstoff, sei es unter Mitwirkung reinen oder gesäuerten Wassers die Bildung von Wasserstoffsuperoxid verursachen. Wie mir scheint, lassen diese zahlreichen Thatsachen kaum daran zweifeln, dass auch die übrigen Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur im feuchten Sauerstoffgas sich langsam oxidiren, diese Wassertoffsuperoxidbildung veranlassen, dass folglich die Mehrzahl der metallischen Elemente diess zu thun vermag, weil mit Ausnahme der sogenannten edlen Metalle wohl alle Uebrigen in feuchter Luft als oxidirbare sich verhalten, wenn auch in verschiedenem Grade.

Es kann allerdings Fälle geben und gibt in der That auch solche, wo unter den erwähnten Umständen ein metallischer Körper sich oxidirt und dabei dennoch kein Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommt Das Arsen zum Beispiel, gleichzeitig mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung gesetzt, oxidirt sich allmählich; wie lange man aber das Metall unter diesen Umständen belassen mag, niemals wird man auch nur die kleinste Spur von Wasserstoffsuperoxid erhalten. Mir wenigstens ist diess noch nicht geglückt, welches negative Ergebniss ich mir einfach in folgender Weise erkläre. Das Arsen wird nach meinen Erfahrungen selbst durch stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid schon in der Kälte rasch oxidirt, wie man diess leicht daraus ersehen kann, dass ein mittelst der Marsh'schen Methode auf einen Porzellanscherben gesetzter Arsenflecken, mit verdünntem Wasserstoffsuperoxid übergossen, schnell verschwindet. Würde nun bei der Berührung des Arsens mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser wirklich auch HO_2 gebildet, so müsste dasselbe unmittelbar

nach seiner Erzeugung durch das vorhandene noch nicht oxidirte Metall wieder zerstört werden, und erfolgte Bildung und Zersetznng der Verbindung gleich schnell, so ist leicht einzusehen, dass unter solchen Umständen kein Wasserstoffsuperoxid erhältlich wäre und es somit das Aussehen hätte, als ob bei der langsamen Oxidation des Arsens kein HO_2 gebildet würde. Ich halte nun dafür, dass diess in dem angeführten Falle geschehe.

Ohne Zweifel gibt es noch andere Fälle langsamer Oxidation, wo das Auftreten von HO_2 aus ähnlichen sekundären Ursachen verhindert wird; vermögen wir doch künstlich solche Umstände herbeizuführen, dass z. B. mit Eisenamalgam kein Wasserstoffsuperoxid mehr erhalten werden kann, welcher Fall erwähntermassen eintritt, sobald diese Metallmischung mit einer gewissen Menge Eisenoxides geschwängert ist. Niemand wird aber in Abrede stellen wollen, dass beim Schütteln auch eines so beschaffenen Eisenamalgams mit Sauerstoff und Wasser eben so gut als bei der gleichen Behandlung des oxidfreien Metallgemisches Wasserstoffsuperoxid entstehe, welches jedoch durch das vorhandene Eisenoxid ebenso schnell wieder zerstört als gebildet wird.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass nach meinen Versuchen alle die Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft sich nicht oxidiren, wie z. B. das Quecksilber, Silber, Gold, Platin u. s. w., ob man sie mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser und atmosphärischem Sauerstoff behandle, auch nicht einmal spurenweise die Bildung von Wasserstoffsuperoxid verursachen.

---

3. Ueber die langsamen Oxidationen unorganischer und organischer Körper in der atmosphärischen Luft.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass der gewöhnliche trockene Sauerstoff, wie auch die gleich beschaffene atmosphärische Luft gegen eine Reihe unorganischer Materien bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gleichgiltig sich verhält, während unter sonst gleichen Umständen bei Anwesenheit von Wasser die gleichen Materien sich mehr oder weniger langsam oxidiren.

Die Chemiker haben geglaubt, den die langsame Oxidation begünstigenden Einfluss des Wassers dadurch erklären zu können, dass sie sagen: diese Flüssigkeit, indem sie den Sauerstoff auflöse, beraube denselben seiner Gasform, welche sie als einen physikalischen, der chemischen Affinität entgegenwirkenden Zustand betrachten. Der heutige Stand unseres chemischen Wissens über die verschiedenen allotropen Zustände des Sauerstoffes lässt, nach meinem Dafürhalten wenigstens, eine solche Erklärung kaum mehr zu, wie ich diess auch schon verschiedene Male und erst vor Kurzem wieder in einer Mittheilung an unsere Gesellschaft darzuthun versucht habe. Ob der Sauerstoff chemisch thätig oder das Gegentheil sei, hängt nicht sowohl von seinen Cohärenzverhältnissen als seinen allotropen Zuständen ab, worauf diese selbst auch immer beruhen mögen. Kann dieses Element doch in einem Zustand existiren, in welchem es auf eine Reihe von Sauerstoffverbindungen als ein kräftig reducirender Körper einzuwirken vermag.

Ich will meine Ansichten über den Vorgang der langsamen Oxidation im Allgemeinen und insbesondere über die Rolle, welche das Wasser dabei spielt, an einem einzelnen Falle, den ich schon längst als typisch für alle langsamen,

in feuchtem reinen oder atmosphärischen Sauerstoffe stattfindenden Oxidationen angesehen habe, im Nachstehenden zu erläutern suchen und beifügen, dass die Ergebnnisse meiner neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand in meiner alten Meinung mich nicht wenig bestärkt haben. Dieser Fall ist die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft. Meine frühern Versuche haben gezeigt, dass Phosphor in reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur weder im Dunkeln leuchtet, was schon früher bekannt war, noch sich oxidirt, selbst im Falle der Anwesenheit von Wasser. Ich liess einmal bei gewöhnlicher Temperatur in einer hermetisch verschlossenen und mit reinstem Sauerstoffgas gefüllten Flasche ein Stück Phosphors von reinster Oberfläche und zur Hälfte von Wasser umspült, drei volle Monate hindurch verweilen, ohne dass sich während dieses langen Zeitraumes auch nur eine Spur von Säure gebildet hätte. Ob nun gleich unter diesen Umständen das vorhandene Wasser einigen Sauerstoff lösen musste, so vermochte dieser flüssig gewordene Sauerstoff dennoch nicht, mit dem sonst so leicht oxidirbaren Phosphor eine chemische Verbindung einzugehen, aus welcher Thatsache erhellt, dass der gewöhnliche Sauerstoff, auch wenn er durch das Wasser seiner Gasform beraubt worden ist, den Phosphor doch nicht bei gewöhnlicher Temperatur zu oxidiren vermag und er eine andere als Cohäsionsveränderung erleiden muss, um unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen zum Oxidationswerke befähigt zu werden.

Auch im verdünnten reinen und vollkommen trockenen Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor weder, noch oxidirt er sich bei gewöhnlicher Temperatur, bei Anwesenheit von Wasser treten jedoch unverweilt beide Erscheinungen auf und zwar, alles Uebrige sonst gleich (Verdünnungsgrad und Temperatur), um so lebhafter, je feuchter der verdünnte

Sauerstoff ist. Dass bei diesem Leuchten und der Säuerung des Phosphors immer auch ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein komme und von demselben jene beiden Vorgänge bedingt werden, habe ich schon vor Jahren zu zeigen gesucht.

Wie in reinem verdünnten und völlig wasserfreien gewöhnlichen Sauerstoffgase, so auch in gänzlich trockenem durch Stickgas verdünnten Sauerstoff d. h. in atmosphärischer Luft verhält sich der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur durchaus gleichgiltig. Dieser Körper leuchtet darin nicht, oxidirt sich nicht, wie auch kein ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt. Die Anwesenheit geringer Mengen von Wasser bewirkt aber wie in jenem — so in diesem Falle Leuchten und Oxidation des Phosphors, wie auch das Auftreten ozonisirten Sauerstoffes und zwar finden diese Vorgänge um so lebhafter und rascher statt, alle übrigen Umstände sonst gleich, je reichlicher das Wasser vorhanden.

Ich selbst habe bisher geglaubt, dass durch die Gegenwart des Wassers der Oxidation des Phosphors nur desshalb Vorschub geleistet werde, weil jene Flüssigkeit von diesem Körper die um ihn sich bildende Säure fortwährend entferne und dadurch zwischen demselben und dem vorhandenen Sauerstoff eine unmittelbare Berührung unterhalte, welche für die Ozonisation des Sauerstoffes und somit auch für die Oxidation des Phosphors eine unerlässliche Bedingung ist. Seit ich aber gefunden, dass bei der langsamen Verbrennung des letztgenannten Körpers nicht nur ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein komme, sondern gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxid gebildet werde und ich überdiess in neuester Zeit ermittelt habe, dass noch in anderen Fällen langsamer Oxidation, bei welchen die Anwesenheit von Wasser durchaus nothwendig ist, sich HO_2 erzeuge, so kann ich nicht umhin, bei der besagten

langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft, dem Wasser noch eine andere als bloss untergeordnete, d. h. Auflösungsrolle beizulegen.

Bekanntlich ist für mich das Wasserstoffsuperoxid Wasser mit positiv-activem Sauerstoff chemisch vergesellschaftet, wesshalb sich auch diese Verbindung mit HO und O oder ⊖ auf unmittelbarem Wege nicht hervorbringen lässt. Es zeigt diese Thatsache mit andern Worten, dass das Wasser, um die gewöhnliche Sprache der Chemiker zu reden, nur Affinität zu ⊕, nicht aber zum neutralen- oder negativ-activen Sauerstoff habe. Und eben in dieser Fähigkeit oder Neigung des Wassers mit ⊕ zu HO + ⊕ sich zu vereinigen, bin ich geneigt, den nächsten Grund zu sehen, wesshalb das Wasser auf die langsame Oxidation des Phosphors und anderer Körper: des Bleies, Kadmiums u. s. w. einen so entscheidenden Einfluss ausübt.

Aus dem gleichzeitigen Auftreten des ozonisirten Sauerstoffes und Wasserstoffsuperoxides, welches meinen frühern Mittheilungen gemäss bei der in feuchter atmosphärischer Luft stattfindenden langsamen Verbrennung des Phosphors wahrgenommen wird, habe ich den Schluss gezogen, dass unter dem Berührungseinflusse dieses Körpers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt, in Folge hievon der Phosphor zunächst durch den negativ-activen Sauerstoff zu PO_3 oxidirt und das Wasser durch ⊕ in Wasserstoffsuperoxid übergeführt werde. Wenn ich nun auch der Ansicht bin, dass bei dieser chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes der Phosphor durch seine grosse Neigung, mit ⊖ zu phosphorichter Säure sich zu verbinden, eine bedeutende Rolle spiele, so ist nach meinem Dafü lten das Wasser seiner Fähigkeit halber, mit ⊕ si chemisch zu vergesellschaften, nicht wenige in zu ziehen. O zwischen zwei Materien ges llt, welchen die Eine mit ⊖, die Ar t ⊕ s vereinigen strebt, wird,

worauf auch immer die entgegengesetzt thätigen Zustände des Sauerstoffes und das Hervorrufen dieser chemischen Gegensätze beruhen mögen, leichter chemisch polarisirt werden, als dies in dem Falle geschieht, wo nur die Eine dieser Einwirkungen auf den neutralen Sauerstoff statt findet. Man könnte vielleicht die unter dem gedoppelten Einflusse des Phosphors und Wassers zu Stande kommende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes mit der Zersetzung des Wassers vergleichen, welche bewerkstelliget wird, wenn man diese Verbindung zwischen zwei Stoffe stellt, von denen der Eine den Sauerstoff, der Andere den Wasserstoff anzieht, während eine solche Zersetzung nicht erfolgt, falls nur Einer dieser Stoffe mit dem Wasser in Berührung gesetzt wird. Freilich hinkt dieser Vergleich insofern, als die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes keine eigentliche Zersetzung, sondern nur ein Hervorrufen entgegengesetzt thätiger Zustände dieses Elementes ist, wie auch die Depolarisation, welche beim Zusammentreffen von ⊕ und ⊖ stattfindet, nicht als eine chemische Verbindung beider Sauerstoffarten im gewöhnlichen Sinne, sondern nur als eine Ausgleichung der entgegengesetzten Zustände dieses Körpers angesehen werden kann.

Wenn die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors erfolgende Bildung von phosphorichter Säure nach meinem Ermessen dem hiebei auftretenden negativ-activen Sauerstoff zunächst beizumessen ist, und das gleichzeitig gebildete Wasserstoffsuperoxid neben der entstandenen phosphorichten Säure zu existiren vermag, ohne dass dieselbe augenblicklich noch höher oxidirt und HO_2 zu Wasser reducirt würde, auch der Phosphor selbst mit Wasserstoffsuperoxid in Berührung stehen kann, ohne dieses sofort zu desoxidiren, so nehmen dennoch PO_3 und P allmählich Sauerstoff aus HO_2 auf, woraus erhellt, dass auch das ⊕ dieser Verbindung zur Oxidation beider Materien beiträgt.

Was nun die langsame Oxidation des Zinkes, Kadmiums, Bleies und Kupfers betrifft, welche sie in Berührung mit unthätigem Sauerstoff und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, wobei, obigen Angaben gemäss, neben den Oxiden der genannten Metalle ebenfalls Wasserstoffsuperoxid gebildet wird, so halte ich dafür, dass dieselbe ganz so wie die langsame Verbrennung des Phosphors zu Stande komme. Die genannten Metalle spielen gegenüber dem neutralen Sauerstoff die Rolle des Phosphors und natürlich nehme ich an, dass in diesen Fällen auch das Wasser gerade so wirke, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. Die ersten Antheile des vorhandenen Zinkes u. s. w. werden durch $\ominus$ oxidirt, aber auch das $\oplus$ des unter diesen Umständen gebildeten Wasserstoffsuperoxides vergesellschaftet sich nach und nach mit den Metallen, so dass die Bildung ihrer Oxide auf Rechnung beider thätigen Sauerstoffarten geschrieben werden muss.

Dürfen wir aber annehmen, dass die langsame Oxidation, welche bei Anwesenheit von Wasser der Phosphor das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer in gewöhnlichem Sauerstoff erleiden, trotz der verschiedenen Natur dieser Körper auf die gleiche Weise erfolge, so wird auch die Vermuthung keine allzu gewagte sein, dass für die langsame Oxidation aller unorganischen und organischen Substanzen, welche in feuchtem atmosphärischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, die langsame Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft der Typus sei, alle Oxidationen dieser Art somit zunächst auf einer durch die oxidirbaren Materien und das Wasser bewerkstelligten chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes beruhen, d. h. dieser Vorgang jeder Oxidation, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff verursacht, vorangehe. Mag es sich aber mit dieser Annahme verhalten,

wie da will, so viel ist heute schon jedenfalls gewiss, dass bei einer Anzahl solcher Oxidationen Wasserstoffsuperoxid gebildet wird und der in dieser Verbindung enthaltene thätige Sauerstoff an dem Oxidationswerk einen wesentlichen Theil nimmt, wesshalb es für mich in hohem Grade wahrscheinlich ist, dass bei allen, durch feuchten Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen das dabei entstehende Wasserstoffsuperoxid eine bisher noch nicht geahnte Rolle spielt, wie z. B. beim Rosten der Metalle; bei der Bereitung des Kupfervitrioles mittelst Kupferspähnen, schwefelsäurehaltigem Wasser und atmosphärischer Luft; bei der Verwesung organischer Materien; beim thierischen Athmungsprocess u. s. w.

Die Aufgabe der Chemiker besteht nun vorerst darin, mit Hilfe der empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid, welche uns jetzt zu Gebot stehen, das Auftreten dieser merkwürdigen Verbindung in möglichst vielen Fällen langsamer Oxidation nachzuweisen, und was mich selbst betrifft, so werde ich diesem in theoretischer Hinsicht so höchst wichtigen Gegenstande meine ganze Aufmerksamkeit in der nächsten Zeit zuwenden, weil ich die feste Ueberzeugung hege, dass die auf diesem Gebiete angestellten Forschungen zu Ergebnissen führen müssen in hohem Grade geeignet, den wichtigsten aller chemischen Vorgänge uns verständlicher zu machen, als er es bis jezt gewesen ist.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zur Chromsäure.

Von C. F. Schœnbein.

Einige Ungewöhnlichkeiten, welche ich unlängst bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides auf die gelöste Chromsäure wahrnahm, haben mich veranlasst, das Verhalten dieser beiden Sauerstoffverbindungen zu einander einer nochmaligen Untersuchung zu unterwerfen und es hat diese Arbeit zur Ermittelung von Thatsachen geführt, die neu und der Erwähnung werth sind, wie sie auch einige meiner frühern Angaben über diesen Gegenstand theils berichtigen, theils ergänzen.

Tröpfelt man wässriges HO_2, vollkommen frei von jeder Spur irgend einer ungebundenen Säure, zu wässriger Chromsäurelösung, welche etwa 1 % CrO_3 und ebenfalls keine andere freie Säure z. B. SO_3 enthält, so färbt sich dieselbe erst schmutzig grün und bei Anwesenheit einer gehörigen Menge von HO_2 bis zur Undurchsichtigkeit tief (etwas schmutzig) violett, aber durchaus nicht blau. Kaum ist dieses Gemisch entstanden, so beginnt aus ihm eine merkliche Entbindung gewöhnlichen Sauertoffgases stattzufinden und wird die Flüssigkeit allmählig wieder gelb, ohne jedoch gänzlich die ursprüngliche Färbung der reinen Chromsäurelösung anzunehmen. Besagte Flüssigkeit, jetzt mehr bräunlich- als röthlichgelb aussehend, verhält sich wie eine Lösung von Chromoxid in wässriger Chromsäure und fügt man nun derselben weiteres HO_2 zu, so wird sie weder grün noch violett gefärbt, wohl aber stark getrübt, unter fortgehender Entwickelung von O. Hat man ein gegebenes Quantum gelöster Chromsäure mit einer hinreichenden Menge HO_2 behandelt, d. h. so lange, bis Letzteres nicht mehr merklich zersetzt wird, so erscheint die



Flüssigkeit vollkommen entfärbt, was beweist, dass in ihr weder Chromsäure noch lösliches chromsaures Chromoxid mehr enthalten ist. Bei dieser Veränderung der Chromsäurelösung scheidet sich aus ihr allmählig ein fein zertheiltes gelbes Pulver ab, welches durch Glühen dunkelgrün d. h. in Chromoxid verwandelt wird.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das Wasserstoffsuperoxid schon für sich allein reducirend auf die gelöste Chromsäure einzuwirken vermag. Es entsteht in Folge dieser Reaction Chromoxid, welches mit der noch vorhandenen unzersetzten Säure anfänglich das bekannte lösliche chromsaure Chromoxid bildet. Bei fortgehender Einwirkung von HO_2 auf diese Lösung wird weitere Chromsäure zu Oxid reducirt, in Folge dessen endlich eine in Wasser unlösliche Verbindung von CrO_3 und $Cr_2 O_3$ entsteht, gegen welche HO_2 gleichgültig sich verhält. Das vorhin erwähnte gelbe Pulver ist diese Verbindung, und scheint das von Brandenburg schon beschriebene Oxid zu sein. (Siehe Gmelin's Handbuch.)

Meine frühern Versuche haben dargethan, dass die Uebermangansäure durch HO_2 zu Manganoxid, bei Anwesenheit von freier SO_3, NO_5 u. s. w. selbst bis zum Oxidul reducirt wird, und obige Angaben zeigen, dass im Allgemeinen das Wasserstoffsuperoxid auch zur Chromsäure wie zur Uebermangansäure sich verhält, d. h. dass wie HO_2 und $Mn_2 O_7$, so auch HO_2 und CrO_3 sich gegenseitig zu reduciren vermögen, ohne hiefür der Beihülfe einer andern kräftigen Säure zu bedürfen. Wäre das Chromoxid und Manganoxidul in Wasser löslich, oder gäbe es keine unlösliche gegen HO_2 gleichgültige Verbindung von CrO_3 mit Cr_2O_3 und MnO mit MnO_2, so würde ohne Zweifel die gelöste Chrom- und Uebermangansäure durch HO_2 allein schon zu Chromoxid und Manganoxidul reducirt werden. Da diess aber nicht der Fall ist, so wird eine so weit gehende Re-

duction beider Metallsäuren nur dann stattfinden können, wenn man ihnen andere Säuren beimischt, in welchen $Cr_2 O_3$ und MnO löslich sind.

Der Hauptunterschied des Verhaltens der Chromsäure und Uebermangansäure zum Wasserstoffsuperoxid besteht darin, dass die gegenseitige Katalyse zwischen $Mn_2 O_7$ und HO_2 ungleich rascher als diejenige von CrO_3 und HO_2 erfolgt und die Uebermangansäure selbst dann noch zu Oxid reducirt wird, wenn sie an Kali gebunden ist, während einfach chromsaures Kali gegen HO_2 vollkommen gleichgültig sich verhält, nicht so jedoch das gelöste Bichromat, von welchem ein Aequivalent Säure in der vorhin angegeben Weise reducirt wird.

Ich darf nicht unterlassen, hier noch der Wirkung zu gedenken, welche die wässrigen Lösungen vieler unorganischer und auch einiger organischer Säuren z. B. der Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Essig-, Ameisensäure u. s. w. auf die violette Mischung von Wasserstoffsuperoxid und gelöster Chromsäure hervorbringen. Um die fragliche Wirkung recht augenfällig zu machen, wende man eine Chromsäurelösung an, die nur etwa $1/_{500}$ CrO_3 enthält und füge derselben so lange HO_2 zu, bis das Gemisch eine violette Färbung angenommen. Führt man nun ein mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. benetztes Glasstäbchen in diese Flüssigkeit ein, so wird dieselbe sofort tief lasurblau, welche Färbung wieder in die violette übergeführt wird, wenn man in das Gemisch ein anderes mit verdünnter Kali- oder Amoniaklösung behaftetes Glasstäbchen taucht, um natürlich bei Säurezusatz sich abermals zu bläuen.

Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass die violette wie die lasurblaue Flüssigkeit, sich selbst überlassen, diese ihre Färbung verliert, rascher oder langsamer, je nach dem die Temperatur des Gemisches höher oder niedriger ist, was selbstverständlich von der gegenseitigen

Zersetzung von CrO_3 und HO_2 herrührt, welche erwähnter Massen unter diesen Umständen sattfindet.

Worauf die angegebene durch Säure bewerkstelligte Ueberführung der violetten in die lasurblaue Färbung beruht, weiss ich nicht anzugeben; es erklärt sich aber aus dieser Säurewirkung die Thatsache, dass die gewöhnliche gelöste Chromsäure durch HO_2 gebläut wird, weil sie nämlich in Folge ihrer Bereitungsweise (mittelst SO_3 und $KO, 2CrO_3$) in der Regel noch Schwefelsäure enthält. Man begreift desshalb auch leicht, dass die mit solcher Chromsäure und HO_2 erhaltene lasurblaue Flüssigkeit sich violett färbt, wenn die darin enthaltene Schwefelsäure durch Kali u. s. w. gebunden wird. Es darf bei diesem Anlasse wohl noch erwähnt werden, dass die besagte violette und lasurblaue Flüssigkeit, Jene für Säuren, Diese für Alkalien wenigstens ebenso empfindlich ist, als die blaue und geröthete Lakmustinctur für die gleichen Substanzen; begreiflich währt aber diese Empfindlichkeit nur so lange, als in der Flüssigkeit Chromsäure und Wasserstoffsuperoxid vorhanden ist.

Eben so ist es der bezeichneten Säurewirkung beizumessen, dass Wasser, welches z. B. nur $^1/_{10000}$ HO_2, zu gleicher Zeit aber auch einige freie SO_3 u. s. w. enthält, von der verdünnten Chromsäurelösung noch deutlich gebläut wird, während ein an HO_2 gleich reiches, aber völlig säurefreies Wasser diese Färbung nicht verursacht, falls die angewendete Chromsäurelösung ebenfalls kein SO_3 u. s. w. enthält. Ein säurefreies Wasser kann daher an HO_2 so arm sein, dass es, mit Chromsäurelösung vermischt, sich nicht im Mindesten mehr violett färbt, d. h. völlig farbelos bleibt, dennoch aber bei Zusatz von SO_3 u. s. w. eine noch deutlich lasurblaue Färbung annimmt. In meiner Abhandlung „Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid" habe ich bereits darauf auf-

merksam gemacht, dass die Empfindlichkeit der Chromsäure gegen HO_2 durch die Anwesenheit von Säure merklich gesteigert werde, was man nach den oben gemachten Angaben nicht mehr auffallend finden wird.

In dem vorhin erwähnten Aufsatz ist von mir des Fernern bemerkt worden, dass Aether, auch wenn er verhältnissmässig nur kleine Mengen Wasserstoffsuperoxides enthalte, mit wenig verdünnter Chromsäurelösung geschüttelt, noch merklich stark lasurblau sich färbt. Seither habe ich gefunden, dass diese Färbung nicht eintritt, falls der HO_2-haltige Aether völlig säurefrei ist und die angewendete Chromsäurelösung ebenfalls keine Spur einer andern Säure enthält, zugleich aber einen gewissen Grad von Verdünnung hat. Eine Säurelösung z. B. mit einem Gehalt von $1/_{1000}$ an CrO_3 mit HO_2-haltigem Aether geschüttelt, färbt diesen nicht blau, thut diess aber sofort in augenfälligster Weise beim Zufügen kleiner Mengen verdünnter Schwefel-, Essig-, Ameisensäure u. s. w. Ist die Chromsäurelösung stärker, enthält sie z. B. 1 % Säure, so wird dieselbe den gleichen HO_2-haltigen Aether bläuen. Warum das Gemisch einer verdünnten Chromsäurelösung und HO_2, auch wenn es schon merklich stark violett gefärbt erscheint, den damit geschüttelten Aether nicht bläut und diess nur bei Anwesenheit von SO_3 u. s. w. thut, wüsste ich ebenfalls nicht zu sagen.

Die merkwürdige Thatsache, dass in reinstem Aether, unter Lufteinfluss mit gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung gesetzt, allmählig HO_2 sich bilde und ein solcher Aether desshalb beim Schütteln mit Chromsäurelösung sich lasurblau färbe, ist von mir vor kurzem der Gesellschaft mitgetheilt worden und ich muss bei diesem Anlasse zur Vervollständigung jener Angaben noch beifügen, dass besagte Färbung bei Anwendung einer stark verdünnten reinen Chromsäurelösung nur dann eintritt, wenn gleichzeitig in

Sauerstoff ist. Dass bei diesem Leuchten und der Säuerung des Phosphors immer auch ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein komme und von demselben jene beiden Vorgänge bedingt werden, habe ich schon vor Jahren zu zeigen gesucht.

Wie in reinem verdünnten und völlig wasserfreien gewöhnlichen Sauerstoffgase, so auch in gänzlich trockenem durch Stickgas verdünnten Sauerstoff d. h. in atmosphärischer Luft verhält sich der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur durchaus gleichgiltig. Dieser Körper leuchtet darin nicht, oxidirt sich nicht, wie auch kein ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt. Die Anwesenheit geringer Mengen von Wasser bewirkt aber wie in jenem — so in diesem Falle Leuchten und Oxidation des Phosphors, wie auch das Auftreten ozonisirten Sauerstoffes und zwar finden diese Vorgänge um so lebhafter und rascher statt, alle übrigen Umstände sonst gleich, je reichlicher das Wasser vorhanden.

Ich selbst habe bisher geglaubt, dass durch die Gegenwart des Wassers der Oxidation des Phosphors nur desshalb Vorschub geleistet werde, weil jene Flüssigkeit von diesem Körper die um ihn sich bildende Säure fortwährend entferne und dadurch zwischen demselben und dem vorhandenen Sauerstoff eine unmittelbare Berührung unterhalte, welche für die Ozonisation des Sauerstoffes und somit auch für die Oxidation des Phosphors eine unerlässliche Bedingung ist. Seit ich aber gefunden, dass bei der langsamen Verbrennung des letztgenannten Körpers nicht nur ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein komme, sondern gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxid gebildet werde und ich überdiess in neuester Zeit ermittelt habe, dass noch in anderen Fällen langsamer Oxidation, bei welchen die Anwesenheit von Wasser durchaus nothwendig ist, sich HO_2 erzeuge, so kann ich nicht umhin, bei der besagten

langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft, dem Wasser noch eine andere als bloss untergeordnete, d. h. Auflösungsrolle beizulegen.

Bekanntlich ist für mich das Wasserstoffsuperoxid Wasser mit positiv-activem Sauerstoff chemisch vergesellschaftet, wesshalb sich auch diese Verbindung mit HO und O oder ⊖ auf unmittelbarem Wege nicht hervorbringen lässt. Es zeigt diese Thatsache mit andern Worten, dass das Wasser, um die gewöhnliche Sprache der Chemiker zu reden, nur Affinität zu ⊕, nicht aber zum neutralen oder negativ-activen Sauerstoff habe. Und eben in dieser Fähigkeit oder Neigung des Wassers mit ⊕ zu HO + ⊕ sich zu vereinigen, bin ich geneigt, den nächsten Grund zu sehen, wesshalb das Wasser auf die langsame Oxidation des Phosphors und anderer Körper: des Bleies, Kadmiums u. s. w. einen so entscheidenden Einfluss ausübt.

Aus dem gleichzeitigen Auftreten des ozonisirten Sauerstoffes und Wasserstoffsuperoxides, welches meinen frühern Mittheilungen gemäss bei der in feuchter atmosphärischer Luft stattfindenden langsamen Verbrennung des Phosphors wahrgenommen wird, habe ich den Schluss gezogen, dass unter dem Berührungseinflusse dieses Körpers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt, in Folge hievon der Phosphor zunächst durch den negativ-activen Sauerstoff zu PO_3 oxidirt und das Wasser durch ⊕ in Wasserstoffsuperoxid übergeführt werde. Wenn ich nun auch der Ansicht bin, dass bei dieser chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes der Phosphor durch seine grosse Neigung, mit ⊖ zu phosphorichter Säure sich zu verbinden, eine bedeutende Rolle spiele, so ist nach meinem Dafürhalten das Wasser seiner Fähigkeit halber, mit ⊕ sich chemisch zu vergesellschaften, nicht weniger in Betracht zu ziehen. O zwischen zwei Materien gestellt, von welchen die Eine mit ⊖, die Andere mit ⊕ sich zu vereinigen strebt, wird,

worauf auch immer die entgegengesetzt thätigen Zustände des Sauerstoffes und das Hervorrufen dieser chemischen Gegensätze beruhen mögen, leichter chemisch polarisirt werden, als dies in dem Falle geschieht, wo nur die Eine dieser Einwirkungen auf den neutralen Sauerstoff statt findet. Man könnte vielleicht die unter dem gedoppelten Einflusse des Phosphors und Wassers zu Stande kommende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes mit der Zersetzung des Wassers vergleichen, welche bewerkstelliget wird, wenn man diese Verbindung zwischen zwei Stoffe stellt, von denen der Eine den Sauerstoff, der Andere den Wasserstoff anzieht, während eine solche Zersetzung nicht erfolgt, falls nur Einer dieser Stoffe mit dem Wasser in Berührung gesetzt wird. Freilich hinkt dieser Vergleich insofern, als die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes keine eigentliche Zersetzung, sondern nur ein Hervorrufen entgegengesetzt thätiger Zustände dieses Elementes ist, wie auch die Depolarisation, welche beim Zusammentreffen von ⊕ und ⊖ stattfindet, nicht als eine chemische Verbindung beider Sauerstoffarten im gewöhnlichen Sinne, sondern nur als eine Ausgleichung der entgegengesetzten Zustände dieses Körpers angesehen werden kann.

Wenn die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors erfolgende Bildung von phosphorichter Säure nach meinem Ermessen dem hiebei auftretenden negativ-activen Sauerstoff zunächst beizumessen ist, und das gleichzeitig gebildete Wasserstoffsuperoxid neben der entstandenen phosphorichten Säure zu existiren vermag, ohne dass dieselbe augenblicklich noch höher oxidirt und HO_2 zu Wasser reducirt würde, auch der Phosphor selbst mit Wasserstoffsuperoxid in Berührung stehen kann, ohne dieses sofort zu desoxidiren, so nehmen dennoch PO_3 und P allmählich Sauerstoff aus HO_2 auf, woraus erhellt, dass auch das ⊕ dieser Verbindung zur Oxidation beider Materien beiträgt.

Was nun die langsame Oxidation des Zinkes, Kadmiums, Bleies und Kupfers betrifft, welche sie in Berührung mit unthätigem Sauerstoff und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, wobei, obigen Angaben gemäss, neben den Oxiden der genannten Metalle ebenfalls Wasserstoffsuperoxid gebildet wird, so halte ich dafür, dass dieselbe ganz so wie die langsame Verbrennung des Phosphors zu Stande komme. Die genannten Metalle spielen gegenüber dem neutralen Sauerstoff die Rolle des Phosphors und natürlich nehme ich an, dass in diesen Fällen auch das Wasser gerade so wirke, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. Die ersten Antheile des vorhandenen Zinkes u. s. w. werden durch ⊖ oxidirt, aber auch das ⊕ des unter diesen Umständen gebildeten Wasserstoffsuperoxides vergesellschaftet sich nach und nach mit den Metallen, so dass die Bildung ihrer Oxide auf Rechnung beider thätigen Sauerstoffarten geschrieben werden muss.

Dürfen wir aber annehmen, dass die langsame Oxidation, welche bei Anwesenheit von Wasser der Phosphor das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer in gewöhnlichem Sauerstoff erleiden, trotz der verschiedenen Natur dieser Körper auf die gleiche Weise erfolge, so wird auch die Vermuthung keine allzu gewagte sein, dass für die langsame Oxidation aller unorganischen und organischen Substanzen, welche in feuchtem atmosphärischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, die langsame Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft der Typus sei, alle Oxidationen dieser Art somit zunächst auf einer durch die oxidirbaren Materien und das Wasser bewerkstelligten chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes beruhen, d. h. dieser Vorgang jeder Oxidation, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff verursacht, vorangehe. Mag es sich aber mit dieser Annahme verhalten,

So lange wir nichts von den verschiedenen chemischen Zuständen kannten, in welche der Sauerstoff zu treten vermag, durfte man wohl annehmen, dass dieses Element, ohne vorher irgend welche Veränderung zu erleiden, chemische Verbindungen mit andern Körpern eingehe und konnte von einer Kenntniss der Vorgänge, welche in ihm selbst bei den Oxidationsprocessen stattfinden, unmöglich die Rede sein. Seitdem wir aber wissen, dass bei der langsamen Oxidation mancher einfachen Stoffe: des Phosphors und einer nicht kleinen Zahl metallischer Körper mit Bezug auf den Sauerstoff Vorgänge der unerwartetsten Art Platz greifen, ist es in hohem Grade, für mich wenigstens, wahrscheinlich geworden, dass auch die langsame Oxidation zusammengesetzter, namentlich organischer Materien wie diejenige der Elemente bewerkstelliget werde.

Die angedeuteten Thatsachen enthalten daher eine starke Aufforderung an die Chemiker, das Verhalten des gewöhnlichen Sauerstoffes zu organischen Materien einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, welche meines Bedünkens zu ihrem Ausgangspuncte diejenigen Ergebnisse nehmen muss, zu denen wir in neuester Zeit über die verschiedenen chemischen Zustände des Sauerstoffes gelangt sind.

Ich habe mir vorgenommen, diesem Gegenstand in nächster Zeit meine ganze Aufmerksamkeit zuzuwenden und jetzt schon will ich einige Thatsachen besprechen, welche mir mit demselben in engster Verknüpfung zu stehen scheinen. Sie beziehen sich auf einige organische Substanzen, die ohne Mithülfe einer andern Materie durch gewöhnlichen Sauerstoff schon bei niedrigen Temperaturen oxidirt werden.

1. Terpentinöl. Von dieser Substanz ist längst bekannt, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoffgas verschluckt, dadurch allmählig in Harz, Ameisensäure u. s. w.

sich verwandelnd und meine Versuche haben gezeigt, dass besagte Gasaufnahme im Sonnenlicht ungleich rascher als in der Dunkelheit erfolgt. Ueberdiess fand ich schon vor zehn Jahren, dass unter den erwähnten Umständen nicht aller vom Terpentinöle verschluckte Sauerstoff sofort zur Bildung von Harz u. s. w. verwendet werde, sondern ein Theil desselben im Oel aufgespeichert bleibe, in der Weise, dass er sich von dieser Flüssigkeit wieder abtrennen und auf andere oxidirbare Materien: Eisenoxidulsalze, schweflichte Säure, gelösten Indigo u. s.. w. übertragen lässt. Später wurde von mir nachgewiesen, dass der im Terpentinöl vorhandene übertragbare Sauerstoff im ⊕-Zustande sich befinde oder das sogenannte ozonisirte Oel ein Antozonid sei, vergleichbar den Superoxiden des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle (man sehe meine Abhandlung „Ueber den chemischen Zustand des im ozonisirten Terpentinöl enthaltenen Sauerstoffes"). Ziehen wir nun die Thatsache in Betracht, dass ⊕ als solches mit dem Terpentinöl vergesellschaftet sein kann; erwägen wir, dass ⊖ dagegen, in Berührung mit dem genannten Oele gesetzt, sofort von Letzterem aufgenommen und zur Bildung von Harz u. s. w. verwendet wird; berücksichtigen wir noch, dass in eben demselben Verhältniss, in welchem das mit neutralem Sauerstoff in Berührung stehende Oel mit ⊕ sich beladet, auch die Menge des darin gebildeten Harzes und anderer Oxidationserzeugnisse sich vermehrt und erinnern wir uns endlich des typischen Vorganges, welcher bei der langsamen Oxidation des Phosphors stattfindet und nach meinem Dafürhalten in der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes besteht, so müssen wir es für wahrscheinlich halten, dass auch die in Rede stehende Oxidation des Terpentinöles, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelliget, in ähnlicher Weise wie diejenige des Phosphors zu Stande kommt, d. h dass wie in letzterem, so

auch in ersterem Falle der eintretenden eigentlichen Oxidation die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes als conditio sine qua non vorausgehe.

Da erwähntermassen $\oplus$ als solches mit dem Terpentinöle gerade so wie mit Wasser sich vergesellschaften kann, so erhellt hieraus, dass Jenes wie Dieses eine chemische Anziehung gegen den positiv-activen Sauerstoff ausübt und dadurch auch wie das Wasser die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes begünstigen muss (man sehe meine letzte Abhandlung „Ueber die langsame Oxidation unorganischer und organischer Körper in der atmosphärischen Luft"). Hiezu kommt noch, dass das gleiche Camphenöl durch $\ominus$ auf das Leichteste sich oxidiren lässt, welches Verhalten dasselbe dem Phosphor, welcher sich ebenfalls leicht mit $\ominus$ verbindet, ähnlich macht. In Folge dieser Doppelbeziehung des Terpentinöles zu $\oplus$ und $\ominus$ dürfen wir daher diese Flüssigkeit als eine Materie ansehen, welche hinsichtlich des von ihr auf O ausgeübten chemisch polarisirenden Einflusses die Eigenschaften des Phosphors und Wassers in sich vereiniget und daher für sich allein schon zu Stande bringt, was die beiden vorhin genannten Materien nur vereint zu bewerkstelligen vermögen, nämlich die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Steht O in Berührung mit Terpentinöl, so würde der soeben auseinander gesetzten Ansicht gemäss ein Theil des Oeles mit $\oplus$ als solchem zu einem Antozonid sich vergesellschaften, während ein anderer Theil von dem gleichzeitig auftretenden $\ominus$ oxidirt, d. h. in Harz u. s. w. verwandelt würde, woraus nothwendig folgte, dass die Beladung des Tepentinöles mit $\oplus$ und Harzbildung (als sich ergänzende Vorgänge) gleichen Schritt hielten. Wie meine vielfachen Beobachtungen gezeigt haben, ist diess in der That auch der Fall.

Damit soll aber nicht gesagt sein, dass die Umwandelung des Terpentinöles in Harz u. s. w. ganz allein von ⊖ bewerkstelligt werde. Die Erfahrung lehrt, dass eine Anzahl leicht oxidirbarer Materien einfacher und zusammengesetzter Art mit ⊕ zwar in Berührung stehen können, ohne durch dasselbe sofort oxidirt zu werden, wie z. B. Phosphor, phosphorichte Säure und eine Anzahl von Metallen mit HO + ⊕; meine neuesten Beobachtungen haben jedoch gezeigt, dass die genannten Substanzen dem Wasserstoffsupperoxid nach und nach sein ⊕ entziehen und sich oxidiren, wie auch von mir zu seiner Zeit erwähnt wurde, dass der Gehalt des von der Luft abgeschlossenen Terpentinöles an ⊕ allmählig sich vermindere unter Zunahme des Harzes. Hiezu kommt noch die wohlbekannte Thatsache, dass Terpentinöl, lange genug der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, gänzlich in Harz verwandelt wird.

Hieraus scheint mir zu erhellen, dass auch ⊕ auf das mit ihm vergesellschaftete Terpentinöl oxidirend, obwohl viel langsamer als ⊖ einwirke und somit zur Harzbildung beitrage.

2. Aether. In einer frühern Mittheilung habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffes auf reinen Aether neben Ameisensäure u. s. w. auch HO_2 sich erzeuge, woraus ich den Schluss zog, dass unter diesen Umständen wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors O chemisch polarisirt werde. Nach meinen Erfahrungen werden die erwähnten Erzeugnisse auch bei Anwendung von Aether und O erhalten, welche vollkommen wasserfrei sind, gerade so, wie wasserfreies Terpentinöl und O neben Harz u. s. w. ⊕-haltiges Oel liefert. Obwohl nun diese beiden organischen Materien darin sich gleichen, dass Jede für sich allein, d. h. ohne Beihülfe des Wassers die chemische Polarisation von O zu bewerkstelligen ver-

mag, so unterscheiden sie sich doch dadurch von einander, dass das Terpentinöl kein HO_2 erzeugt, wie sich daraus ergibt, dass die SO_3-haltige Chromsäurelösung beim Vermischen mit Terpentinöl, wie reich diess auch an übertragbarem Sauerstoff sein mag, sich nicht im Mindesten bläut, was doch geschehen müsste, wenn dieses ⊕ auch nur theilweise an HO_2 gebunden wäre. Die Fähigkeit des Aethers, ohne Mithülfe des Wassers O chemisch zu polarisiren und HO_2 zu erzeugen, dürfte zunächst von seiner Zusammensetzung bedingt sein, die so ist, dass er sich als C^4 H^4 + HO betrachten lässt. Meine frühern Versuche haben dargethan, dass das ölbildende Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich mit ⊖ sich vereinigt, was zeigt, dass beide Materien sich chemisch stark anziehen, und von HO wissen wir, dass es mit ⊕ leicht sich verbinden lässt. Betrachten wir demnach den Aether als ein Elaylhydrat, so stellt er uns eine Verbindung dar, deren zwei nähere Bestandtheile so sind, dass sie in entgegengesetztem Sinne polarisirend auf O einwirken und, wie ich diess früher auseinander zu setzen suchte, unmittelbar nach bewerkstelligter Polarisation der Eine mit ⊕, der Andere mit ⊖ zusammentreten.

3. Bittermandelöl. Durch sein Verhalten zum gewöhnlichen Sauerstoff ist das Bittermandelöl eine der merkwürdigsten Substanzen und schon vor einigen Jahren machte ich der Gesellschaft einige Mittheilungen, aus welchen erhellte, dass unter dem Einflusse des Sonnenlichtes das besagte Oel O zu einer Reihe von Oxidationswirkungen bestimmt, welche dem des ozonisirten Sauerstoffes gleich sind.

Da mich die Ergebnisse meiner neuern Untersuchungen zu der Vermuthung geführt haben, dass bei jeder Einwirkung einer oxidirbaren Materie auf O, wie überhaupt da, wo ⊖ zum Vorschein kommt, gleichzeitig auch ⊕ auftrete, so

musste ich es für wahrscheinlich halten, dass diess auch bei der besagten Einwirkung des Bittermandelöles geschehe und mich veranlasst finden, meine frühern Versuche mit dem Benzoylwasserstoff wieder aufzunehmen. In wie weit meine Vermuthung als gegründet sich erwiesen, wird man aus nachstehenden Angaben abnehmen können.

Vorerst sei daran erinnert, dass die Guajaktinctur für sich allein weder durch O noch ⊕ gebläut wird, wesshalb der atmosphärische Sauerstoff, das Wasserstoffsuperoxid, ozonisirtes Terpentinöl u. s. w. besagte Harzlösung ungefärbt lassen, während dieselbe sogar durch das gebundene ⊖ der Ozonide sofort auf das Tiefste gebläut wird. Meinen Versuchen gemäss vermögen jedoch bekanntlich auch die Antozonide, HO + ⊕, ⊕-haltiges Terpentinöl u. s. w. bei Anwesenheit von Blutkörperchen oder eines Eisenoxidulsalzes diese Bläuung zu verursachen, wesshalb die Anwesenheit von ⊕ in einer Verbindung leicht daran sich erkennen lässt, dass letztere unter Beisein gelöster Blutkörperchen u. s. w. die Guajaklösung bläut. Nach meinen Beobachtungen wirkt ⊕ nur allmählig oxidirend auf die Indigolösung ein, woher es kommt, dass dieselbe durch HO + ⊕ und ⊕-haltiges Terpentinöl nur langsam entbläut wird, während freies oder gebundenes ⊖ den gelösten Indigo rasch durch Oxidation zerstört. Es können jedoch auch die Antozonide unter Mitwirkung eines gelösten Eisenoxidulsalzes die Indigolösung rasch oxidiren, wie daraus erhellt, dass wässriges HO_2 durch Indigolösung stark gebläut, beim Vermischen mit einiger verdünnter Eisenvitriollösung unverweilt entfärbt wird und vom ⊕-haltigen Terpentinöl habe ich früher gezeigt, dass es auch in dieser Beziehung wie HO_2 sich verhalte. Hieraus ersieht man, dass wie die Guajaklösung so auch die Indigotinctur zur Erkennung von ⊕ dienen kann.

Schüttelt man einige Gramme reinen Bittermandelöles

in einer weissen Flasche mit reinem oder atmosphärischem O unter Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes (auch zerstreutes wirkt schon merklich) nur einige Minuten lang lebhaft zusammen, so hat die Flüssigkeit die Eigenschaft erlangt, die Guajaktinctur stark zu bläuen, woraus ich schliesse, dass das Oel ⊖ enthalte. Dasselbe büsst indessen dieses Vermögen ein, nachdem es nur kurze Zeit an einem dunkeln Orte gestanden, vermag indessen noch unter Mithülfe eines Tropfens gelöster Blutkörperchen die Harzlösung augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, woraus erhellt, dass dieses Oel ⊕ enthält oder ganz so wirkt, wie das ⊕-haltige Terpentinöl und HO + ⊕. Lässt man das besagte Bittermandelöl einige Stunden in der Dunkelheit stehen, so hat es die Eigenschaft, unter Beisein von Blutkörperchen die Guajaktinctur zu bläuen, des Gänzlichen verloren und ist somit aus ihm auch ⊕ verschwunden.

Diese Thatsachen lassen sich einfach durch die Annahme erklären, dass bei der Berührung des beleuchteten O mit dem Bittermandelöl ⊖ und ⊕ gleichzeitig zum Vorschein kommen und als solche auf kurze Zeit mit Benzoylwasserstoff vergesellschaftet sein können, dass somit auch unter diesen Umständen O chemisch polarisirt werde. ⊖ und ⊕ verschwinden jedoch, weil beide das Oel zu oxidiren vermögen. Da aber ⊖ ungleich rascher als ⊕ diese Oxidation bewerkstelliget, so muss Jenes auch früher als Dieses aus der Flüssigkeit verschwinden, was obigen Angaben nach auch wirklich geschieht. Eine weitere Thatsache, welche zu Gunsten der Annahme spricht, dass bei der Berührung des besonneten Sauerstoffes mit Bittermandelöl neben ⊕ auch ⊖ auftrete, ist folgende. Das Silber läst sich bekanntlich durch HO + ⊕ nicht oxidiren; wird doch das Oxid dieses Metalles durch das Wasserstoffsuperoxid reducirt, während Ag mit ⊖ schon in der Kälte zu Superoxid sich verbindet. Meine frühern Versuche haben

dargethan, dass bei der Berührung des Silbers mit beleuchtetem O und Bittermandelöl das Metall oxidirt wird, wie daraus hervorgeht, dass unter diesen Umständen neben Benzoesäure auch Silberbenzoat entsteht. Der angeführten Gründe halber bin ich geneigt, diese Oxidation des Silbers auf Rechnung von ⊕ zu schreiben.

Schüttelt man ein Gramm Bittermandelöles und etwa 25 Gramme destillirten Wassers mit reinem oder atmosphärischem O im unmittelbaren oder zerstreuten Sonnenlichte vier oder fünf Minuten lang lebhaft zusammen, so besitzt diese Flüssigkeit das Vermögen, die damit vermischte Guajaktinctur unter Mitwirkung von Blutkörperchen auf das Tiefste zu bläuen.

Die gleiche Flüssigkeit, dnrch Indigolösung stark gebläut, entfärbt sich von selbst nur nach und nach, augenblicklich aber beim Zufügen kleiner Mengen verdünnter Eisenvitriollösung; es verhält sich somit dieselbe wie wässriges HO_2 oder ⊕-haltiges Terpentinöl und enthält somit ebenfalls ⊕. Möglicher Weise könnte dieses ⊕ an HO gebunden sein; dass dem nicht so ist, zeigt schon die Unfähigkeit der Flüssigkeit, sich durch SO_3-haltige Chromsäurelösung lasurblau färben zu lassen; erhellt aber auch noch daraus, dass das Bittermandelölwasser den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut, während das wässrige HO_2 diese Wirkung nur allmählig hervorbringt.

Nach längerer oder kürzerer Zeit verliert aber besagte Flüssigkeit das Vermögen die beschriebenen Reactionen zu veranlassen, je nachdem sie einer höhern oder niedern Temperatur ausgesetzt gewesen. In der Kälte aufbewahrt bläut sie noch (obwohl schwächer als anfänglich) nach Tagen den Jodkaliumkleister u. s. w., beim Siedpunct des Wassers gehen ihre oxidirenden Eigenschaften in wenigen Minuten verloren.

Vermag ⊕ oder ⊖ chemisch inducirend auf O einzuwirken?

Von C. F. Schœnbein.

Nachdem ich im Laufe der letzten zwei Jahre eine Reihe von Thatsachen ermittelt hatte, aus welchen ich glaubte den Schluss ziehen zu dürfen, dass der Sauerstoff in einem chemisch-neutralen, positiv- und negativ-thätigen Zustande zu bestehen vermöge und unter gegebenen Umständen aus O das ⊕ und ⊖ wie auch aus diesen beiden wieder O hervorgehen könne, lag die Frage nahe, obwohl ⊕ oder ⊖ auf O irgend welchen Einfluss ausübe in der Art, dass dieser neutrale Sauerstoff chemische Wirkungen hervorbringe, welche er für sich allein nicht zu verursachen im Stande ist.

Dass die blosse Berührung mancher Körper hinreicht O zur chemischen Thätigkeit anzuregen, ist eine wohlbekannte Thatsache und ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass namentlich alle edeln Metalle, das Quecksilber inbegriffen, die Fähigkeit besitzen, das mit ihnen in Berührung gesetzte O so zu verändern, dass es auf die Guajaktinctur wie ⊖ oder die Ozonide einwirkt, d. h. dieselbe bläut.

Diese Thatsachen zeigen die Möglichkeit, dass ein Körper, ohne selbst in stoffliche Mitleidenschaft gezogen zu werden, durch seine blosse Gegenwart auf den neutralen Sauerstoff einen solchen Einfluss ausüben kann, dass dessen Verhalten zu einer dritten Materie ein ganz anderes wird, als dasjenige, was er für sich allein zeigt. Desshalb muss es wenigstens als möglich erscheinen, dass auch ⊕ oder ⊖ auf O einen Berührungseinfluss ausübe, d. h. chemisch erregend einwirke, um so eher, als wohl ganz allgemein angenommen werden dürfte, dass nicht irgend zwei verschiedenartige Stoffe, sollten sie auch nur durch ihre allo-

tropen Zustände sich unterscheiden, mit einander in Berührung stehen können, ohne während der Dauer ihres Contactes so oder anders auf einander einzuwirken und sich gegenseitig auf diese oder jene Weise zu verändern.

In sehr vielen Fällen können bis jetzt solche Berührungsvorgänge sicherlich nur desshalb nicht wahrgenommen werden, weil unsere dermaligen Beobachtungsmittel noch zu roh und unvollkommen sind.

Dafürhaltend, dass diese Berührungswirkungen dem Chemiker ein Forschungsgebiet gewähren, auf welchem Entdeckungen von der grössten Wichtigkeit für die Wissenschaft in Aussicht stehen, habe ich es gewagt, dasselbe schon vor Jahren zu betreten und wenn es auch noch nicht gelungen ist, das von mir angestrebte Hauptziel zu erreichen, so sind meine dessfallsigen Bemühungen doch nicht ganz vergeblich und für mich aufmunternd genug gewesen, auf der betretenen Bahn fortzuschreiten. Der angedeutete Beweggrund war es auch, welcher mich veranlasste, in neuester Zeit eine Reihe von Versuchen in der Absicht anzustellen, aus deren Ergebnissen eine genügende Antwort auf die oben gestellte Frage zu erhalten, ohne dass es mir aber bis jetzt geglückt wäre, zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Es haben jedoch diese Bemühungen zur Ermittelung einiger Thatsachen geführt, welche möglicher Weise auf den fraglichen Gegenstand sich beziehen könnten, jedenfalls aber von so ungewöhnlicher Art sind, dass sie dadurch schon einige Aufmerksamkeit verdienen, wesshalb ich mir auch erlauben will, dieselben zur Kenntniss der Gesellschaft zu bringen.

Hat man in einer kleinen weissen Flasche ein Paar Gramme Bittermandelöles mit rein[illegible] oder atmosphärischem O einige Minuten lang im Sonn[illegible] zusammengeschüttelt und dann die Flüssigkeit [illegible] kurze [illegible] Dunkeln stehen lassen, so werden, [illegible]

einige Tropfen, einem Gramme Guajaktinctur beigemischt, für sich allein letztere nur schwach oder gar nicht mehr bläuen, diess aber, wie ebenfalls schon in der voranstehenden Mittheilung angegeben worden, beim Zufügen gelöster Blutkörperchen in augenfälligster Weise thun, welche Reaction wir als Beweis dafür genommen haben, dass in dem geschüttelten Oele noch $\oplus$ enthalten sei.

Merkwürdiger Weise bläut sich aber auch das farblose Gemisch des $\oplus$-haltigen Bittermandelöles mit Guajaktinctur beim Schütteln mit O und zwar in vollkommenster Dunkelheit eben so gut, als im Lichte. Je reicher das Oel noch an $\oplus$, um so rascher und tiefer die Bläuung, während Oel, welches kein $\oplus$ mehr enthält, d. h. unfähig geworden ist, unter der Mitwirkung gelöster Blutkörperchen die Guajaktinctur zu bläuen, es auch nicht mehr vermag, der Harzlösung die Eigenschaft zu ertheilen, beim Schütteln mit O sich blau zu färben, wobei es sich jedoch von selbst versteht, dass ein solches Oel durch Schütteln mit beleuchtetem O sein früheres Vermögen wieder erlangt.

Gleich dem erwähnten Oele verhält sich auch das unter Lichteinfluss mit Benzoylwasserstoff und O geschüttelte Wasser, dessen weiter oben erwähnt worden. Ist dieses Wasser unvermögend, für sich allein die Guajaktinctur zu bläuen, färbt es aber Letztere unter Beisein von Blutkörperchen noch tief blau, so wird ein aus gleichen Raum-
theilen beider ... emachtes klares farbloses
Gemisch beir ... bläuen, in der Dunkel-
heit eben sc ... zwar ebenfalls wieder
um so rasc ... das Bittermandelöl-
wasser an ... sche dieser Art
erhalten, ... h waren, als
die gelöst ... s mit al-
kalisch ... en in
Berühr

gen, von oben nach unten sich zu bläuen, welche Färbung natürlich beim Schütteln der Flüssigkeit mit O noch schneller eintrat.

Kaum wird nach obigen Angaben noch nöthig sein, hier ausdrücklich zu bemerken, dass das besagte Bittermandelölwasser nach einiger Zeit den erwähnten Einfluss nicht mehr auf die Guajaktinctur auszuüben vermag und sich als wirkungslos erweist, wenn es unfähig geworden ist, entweder für sich allein den Jodkaliumkleister, oder unter Mithülfe der Blutkörperchen die Guajaktinctur zu bläuen.

Aus voranstehenden Angaben erhellt somit, dass durch O nur dann die Guajaklösung gebläut wird, wenn der mit ihr vermischte Benzoÿlwasserstoff oder das Bittermandelölwasser ⊕ enthält, und zwar um so rascher und tiefer, alles Uebrige sonst gleich, je reicher diese beiden Flüssigkeiten an ⊕ sind.

Es sieht desshalb so aus, als ob dieses ⊕ es sei, welches auf O gerade so einwirke, wie Platin, Gold, Silber oder Quecksilber diess thun und von der Voraussetzung ausgehend, dass besagtes ⊕ ein solche Rolle spiele, musste ich es für möglich halten, dass auch das mit HO verbundene ⊕ eine ähnliche Wirksamkeit besitze, was mich zur Anstellung folgender Versuche veranlasste.

In einer frühern Mittheilung habe ich der Thatsache erwähnt, dass Aether Wasserstoffsuperoxid aufnimmt und beide Substanzen neben einander bestehen können, ohne in merklicher Weise chemisch auf einander einzuwirken, und meine seitherigen Versuche haben dargethan, dass auch Weingeist und HO_2 in gleicher Art zu einander sich verhalten.

Man erhält diese HO_2-haltigen Materien am bezuemsten so, dass etwa ein Gramm BaO_2 mitttelst etwas verdünnter Salzsäure genau gesättigt und die erhaltene Flüssigkeit mit ungefähr 25 Grammen wasserfreien Weingeistes oder Aethers geschüttelt wird, welche nur das unter diesen Um-

ständen gebildete Wasserstoffsuperoxid aufnehmen und desshalb zur Anstellung der oben beschriebenen Versuche dienen können.

Wenig Guajakharz (etwa $1/_{200}$) zu HO_2-haltigem Weingeist gebracht, liefert eine farblose Lösung, welche jedoch die Eigenschaft besitzt, sich beim Schütteln mit O zu bläuen und ich füge bei, dass ein Gemisch von HO_2-haltigem Aether und Guajaktinctur auf die gleiche Weise sich verhält.

Der einzige Unterschied zwischen dem ⊕-haltigen Bittermandelölwasser und dem HO_2-haltigen Weingeist oder Aether besteht darin, dass Ersteres die Guajaktinctur etwas rascher bläut, als diess die letztern thun.

Es wird kaum der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass der längere Zeit mit beleuchtetem O in Berührung gestandene Aether, wie auch das frische Erzeugniss der langsamen Verbrennung dieser Substanz den gleichen Einfluss ausüben, was nicht auffallen kann, da wir jetzt wissen, dass diese Flüssigkeiten ebenfalls Wasserstoffsuperoxid enthalten.

Voranstehende Angaben zeigen, dass in der That ⊕-haltiges Bittermandelöl oder dessen wässrige Lösung und HO + ⊕ im Wesentlichen die gleiche Wirkung auf die Guajaktinctur hervorbringen und da jene Materien nur darin sich gleichen, dass beide ⊕ enthalten, so wird es wahrscheinlich, dass auch die nächste Ursache dieser Wirkung das ihnen gemeinschaftlihhe ⊕ sei. Auf welche Art aber der besagte positiv-active Sauerstoff die erwähnte Bläuung der Guajaktinctur bewerkstellige, ob, wie oben als möglich angedeutet wurde, durch eine Art von chemischer Inductionswirkung auf O, ob dadurch, dass er selbst oder der neutrale Sauerstoff gegenüber der Harzlösung die Wirksamkeit von ⊖ erlange, diess sind Fragen, welche sich dermalen noch nicht beantworten lassen, wenigstens wage ich darüber nicht einmal eine Vermuthung auszusprechen.

Wie man leicht einsieht, sind diess Erscheinungen, welchen auf den Grund zu kommen nichts weniger als leicht ist; sie bieten aber nach meinem Ermessen, wie geringfügig dieselben manchem Chemiker vielleicht auch vorkommen mögen, ein nicht kleines theoretisches, ja möglicher Weise das allergrösste Interesse dar. Ich werde sie desshalb sicherlich nicht aus den Augen verlieren und emsigst trachten, wenigstens über deren nächste Ursache ins Klare zu kommen.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zur Brenzgallussäure.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 21. Merz 1860.)

Das merkwürdige Verhalten des Sauerstoffes zur Brenzgallussäure hat schon längst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen und musste auch mich veranlassen, dasselbe von dem Standpuncte aus näher ins Auge zu fassen, auf welchen mich die Ergebnisse meiner jüngsten Untersuchungen über den Sauerstoff gestellt haben. Da die Thatsachen, zu deren Auffindung mich diese Arbeit führt, nicht nur neu, sondern nach meinem Dafürhalten von nicht ganz kleinem theoretischen Interesse sind und auf den Hauptgegenstand meiner letztjährigen Forschungen sich unmittelbar beziehen, so erlaube ich mir dieselben zur Kenntniss der Gesellschaft zu bringen.

Verhalten des negativ-activen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure. Weiter unten einlässlicher auf das Verhalten des neutralen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure

zurückkommend, beschränke ich mich hier auf die vorläufige Angabe, dass diese beiden Substanzen völlig gleichgültig gegen einander sind. Ganz anders das Verhalten des negativ-activen oder ozonisirten Sauerstoffes, welcher, wie man sofort sehen wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht blos auf die gelöste, sondern auch feste Brenzgallussäure kräftigst oxidirend einwirkt.

Hat man die Luft eines Ballons in bekannter Weise (mittelst Phosphors) so stark ozonisirt, dass ein in sie gehaltener feuchter Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapieres augenblicklich tief schwarzblau sich färbt, so wird ein Stück weissen Filtrirpapiers, mit concentrirter Brenzgallussäurelösung getränkt, in besagter Luft sofort eine violette Färbung annehmen, welche rasch tiefer wird und bald in gelbbraun übergeht. Bei längerm Verweilen des Papiers in der ozonisirten Luft wird es wieder heller, um sich endlich völlig auszubleichen. Erscheint der Streifen gänzlich entfärbt, so schmeckt er stark sauer, ohne zu riechen, wie er auch das blaue Lakmuspapier lebhaft röthet, und lässt man ihn noch länger in der Ozonatmosphäre hängen, so verliert er seinen sauren Geschmack vollständig. Es versteht sich von selbst, dass diese Veränderungen rascher oder langsamer stattfinden, alles Uebrige sonst gleich, je nach der mehr oder minder reichlichen Beladung der Luft mit ozonisirtem Sauerstoff. In stark ozonisirter Luft erhalte ich Papierstreifen mit concentrirter Brenzgallussäurelösung getränkt, in 30—40 Minuten vollständig gebleicht; um aber die unter diesen Umständen in ihnen gebildete saure Substanz gänzlich zu zerstören, müssen sie eine längere Zeit der Einwirkung des Ozons ausgesetzt bleiben.

Wie das Chlor so häufig das Ozon nachahmt, so geschieht diess in dem vorliegenden Falle: in sehr schwach mit Chlor geschwängerter Luft zeigt ein Brenzgallussäurehaltiger Papierstreifen ganz die gleichen Farbenverände-

rungen, wie in ozonisirter Luft; erst färbt er sich violett, dann gelb und wird dann weiss.

In Folge dieser raschen Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes auf die Brenzgallussäure und der damit verknüpften Färbung kann ungeleimtes und mit einer concentrirten Säurelösung getränktes Papier als sehr empfindliches Ozonreagens dienen, wie daraus abzunehmen ist, dass Streifen solchen Papieres schon eine deutlich violette Färbung zeigen, nachdem sie nicht länger als eine Sekunde in Luft gehalten worden, die höchstens $^1/_{2000}$ ozonisirten Sauerstoffes enthält. Wie gross aber auch diese Empfindlichkeit an und für sich ist, so kommt sie doch derjenigen des jodkaliumstärkehaltigen Papiers noch nicht gleich und ist letzteres immer noch als das empfindlichste Ozonreagens zu betrachten. Im Vorbeigehen will ich bemerken, dass die Lösung der Brenzgallussäure als sympathetische Tinte benützt werden kann, weil eine mit ihr angefertigte Schrift, nur kurze Zeit in ozonisirte Luft gehalten, erst rost- und dann braungelb wird.

Leitet man einen Strom stark ozonisirter Luft durch die Brenzgallussäurelösung, so wird diese sofort gelb, bei fortgesetztem Durchströmen immer tiefer braun sich färbend, um jedoch bei hinreichend lang andauerndem Durchgange des Ozones wieder heller, ja zuletzt ganz farblos und mercklich stark sauer zu werden. Die Flüssigkeit noch länger mit ozonisirter Luft behandelt, hört endlich auch auf sauer zu schmecken oder das Lakmuspapier zu röthen. Schüttelt man in Flaschen die Brenzgallussäurelösung mit stark ozonisirter Luft zusammen, so färbt sich selbstverständlich die Flüssigkeit sofort unter raschem Verschwinden des Ozons, wie diess die Geruchlosigkeit der geschüttelten Luft, wie auch deren Unfähigkeit, das Jodkaliumstärkepapiers zu bläuen, schon sicher genug anzeigt. Na-

türlich wird die Säurelösung durch fortgesetzte Behandlung mit ozonisirter Luft farblos, sauer und endlich geschmacklos.

Aber nicht bloss die gelöste, sondern, wie bereits bemerkt, auch die feste Brenzgallussäure wird bei gewöhnlicher Temperatur von dem ozonisirten Sauerstoff lebhaft angegriffen, wie schon daraus erhellt, dass Papierstreifen, erst mit concentrirter Säurelösung getränkt und dann getrocknet, oder Streifen, die man geradezu mit fester Säure behaftet, in ozonisirter Luft rasch gelbbraun, bald farbelos und stark sauer werden. Das Ergebniss des folgenden Versuches zeigt diese Wirksamkeit des negativ-activen Sauerstoffes in augenfälligster Weise. Hängt man auf einem Uhrschälchen blendend weisse Brenzgallussäure in einem Ballone auf, dessen Luft stark ozonisirt ist und in diesem Zustand erhalten wird, so färbt sich die feste Säure rasch gelb, wird nach und nach feucht und zerfliesst zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, welche bei hinreichend langem Verweilen in der Ozonatmosphäre farbelos und stark sauer wird. Endlich verschwindet auch die Flüssigkeit selbst und das Uhrschälchen erscheint leer, obwohl sich darauf noch Spuren einer in Wasser löslichen sauren Substanz sich vorfinden, welche aber in einigen Tropfen Wassers gelöst und der weitern Einwirkung des Ozons ausgesetzt, ebenfalls (obwohl langsam) zerstört wird. Bis jetzt habe ich noch mit zu kleinen Mengen von Brenzgallussäare gearbeitet, als dass es mir möglich gewesen wäre, die Natur der sauren Substanz zu bestimmen, von der ich nur so viel mit Sicherheit angeben kann, dass sie rein sauer schmeckt, fast geruchlos und farblos ist, in Wasser sich leicht lösst und mit Kalkwasser einen in Salzsäure oder Salpetersäure löslichen weissen Niederschlag liefert, was vermuthen lässt, dass diese Substanz Kleesäure sei.

Aus voranstehenden Angaben ersieht man, dass die feste wie die gelöste Brenzgallussäure schon bei gewöhn-

licher Temperatur von dem ozonisirten Sauerstoff nicht nur auf das Kräftigste angegriffen, sondern sogar vollständig verbrannt wird. Ohne Zweifel entstehen bei dieser Einwirkung nach einander verschiedene organische Verbindungen, deren genauere Kenntniss sehr wünschenswerth wäre, und vielleicht findet es Herr von Gorup, dem wir bereits einige so lehrreiche Arbeiten über verwandte Gegenstände verdanken, seiner Mühe werth, die fraglichen Erzeugnisse genauer zu untersuchen.

Die Thatsache, dass freier ozonisirter Sauerstoff so energisch auf die Brenzgallussäure einwirkt, lässt vermuthen, dass diess auch das gebundene ⊖ thun werde und in der That lehrt die Erfahrung, dass eine Anzahl von Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne und zu denen namentlich die Oxide der edeln Metalle gehören, die besagte Säure durch Oxidation schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zerstören vermögen. Von diesen Oxiden im Salzzustande ist längst bekannt, dass sie durch Brenzgallussäure leicht reducirt werden, auch weiss man, dass sie die Eisenoxidsalze (für mich ist bekanntlich das Eisenoxid = Fe_2O_2 + ⊖) in Oxidulsalze verwandeln unter Erzeugung einer tiefbraunen Substanz.

Setzt man farblose Brenzgallussäurelösung mit Silberoxid, Silbersuperoxid oder Goldoxid in Berührung, so färbt sie sich sofort tiefbraun unter Reduction der Oxide; eine gleiche Veränderung erleidet die Säurelösung durch gelöste freie oder an Kali gebundene Uebermangansäure unter Ausscheidung von Manganoxid, oder durch gelöste Chromsäure, wobei unlösliches chromsaures Chromoxid ausgeschieden wird. Alle diese Thatsachen beweisen somit, dass auch der in den Ozoniden gebundene negativ-active Sauerstoff schon bei gewönlicher Temperatur die Brenzgallussäure durch Oxidation zu zerstören im Stande ist.

Verhalten des positiv-activen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure. Den positiv-activen Sauerstoff kennen wir bis jetzt noch nicht wie ⊖ im freien Zustande, sondern nur in denjenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Antozonide nenne und von denen wir das Wasserstoffsuperoxid (HO + ⊕) als Typus betrachten dürfen. Die Erfahrung lehrt nun, dass Brenzgallussäure, zu wässrigem HO_2 gefügt, sich in dieser Flüssigkeit farblos auflöst und beide Substanzen nicht auf einander einwirken, wie aus dem Umstand zu schliessen, dass das Gemisch nicht merklich sich färbt und darin nach längerem Stehen immer noch Brenzgallussäure und HO_2 sich nachweisen lassen, in welchem Verhältniss man diese auch in wässrigem HO_2 gelöst haben mag. Der in ozonisirtem Terpentinöl vorhandene übertragbare Sauerstoff befindet sich, meinen frühern Angaben gemäss, ebenfalls im ⊕-Zustande und meine Versuche zeigen, dass dieses Oel, wie reichlich es auch mit ⊕ beladen sei, die damit vermischte Brenzgallussäure nicht merklich zerstört und unter diesen Umständen auch nicht seines positiv-activen Sauerstoffs beraubt wird. Hieraus erhellt, dass das in beiden Antozoniden enthaltene ⊕ gegen die Brenzgallussäure chemisch gleichgültig und somit auch in diesem, wie in so manchem andern Falle, wesentlich verschieden von dem freien oder gebundenen ⊖ sich verhält.

Verhalten des neutralen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure. In verschlossenen, mit gewöhnlichem reinen oder atmosphärischen Sauerstoff gefüllten Flaschen kann die feste Brenzgallussäure für unbestimmte Zeit aufbewahrt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, wie schon daraus abzunehmen, dass sie unter diesen Umständen vollkommen weiss bleibt. (Ein Stück weissen mit trockener Brenzgallussäure behafteten Papieres wird in der freien atmosphärischen Luft nach und nach gelbbraun,

welche Veränderung ich der oxidirenden Einwirkung des in der Atmosphäre beinahe nie fehlenden Ozones zuschreibe, gerade so, wie die allmählig braune Färbung, welche ein gleich beumständeter jodkaliumhaltiger Papierstreifen annimmt.) Wir dürfen daher mit aller Sicherheit annehmen, dass bei gewöhnlicher Temperatur der neutrale Sauerstoff gegen die besagte Säure vollkommen gleichgültig sei, d. h. auf dieselbe keine oxidirenden Wirkungen hervorbringe. Anders dagegen ist das Verhalten von O gegen die in Wasser gelöste Säure, von der wohl bekannt ist, dass sie in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff sich allmählig bräunt, welche Färbung selbstverständlich auf einer langsamen Oxidation unserer Säure beruht.

Die Brenzgallussäure gehört somit zu der zahlreichen Klasse oxidirbarer Materien, auf welche bei gewöhnlicher Temperatur der neutrale Sauerstoff nur bei Anwesenheit von Wasser oxidirend einzuwirken vermag. Von der Annahme ausgehend, dass alle unter der Vermittelung des Wassers scheinbar durch den neutralen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen auf die gleiche Weise stattfinden und der bei der langsamen Verbrennung des Phosphors Platz greifende Vorgang ein typischer sei, musste ich es für wahrscheinlich halten, dass auch der langsamen Oxidation der wässrigen Brenzgallussäure die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehe und diese Polarisation verursacht werde einerseits durch die grosse Neigung der oxidirbaren Bestandtheile der Brenzgallussäure, mit ⊖ sich zu verbinden, andererseits durch das Bestreben des Wassers, mit ⊕ Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen. Würde nun wirklich die Sache sich so verhalten, so müsste nicht nur die Brenzgallussäure oxidirt, sondern auch HO + ⊕ gebildet werden und nachstehende Angaben werden zeigen, dass wie das Eine so auch das Andere geschieht.

Zum Nachweisen sehr kleiner Mengen von HO_2 in

Wasser können, meinen neulichen Angaben gemäss die Uebermangansäure, der Jodkaliumkleister, ein Gemisch gelösten Kaliumeisencyanides und eines Eisenoxidsalzes oder Indigotinctur dienen. (Man sehe meine Abhandlung über die empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsuperoxid.) Leicht ist jedoch einzusehen, dass die Anwesenheit von noch unzersetzter Brenzgallussäure und deren braune Oxidationserzeugnisse in Wasser die Anwendung der drei ersten Reagentien nicht gestatten, weil nämlich die gelöste Uebermangansäure und das Eisenoxidsalz wie durch HO_2 so auch durch die Brenzgallussäure reducirt werden, also aus der Entfärbung der durch SO_3 angesäuerten Lösung der Uebermangsäure und der Bläuung des wässrigen Gemisches von Kaliumeisencyanid und Eisenoxidsalz noch nicht auf das Vorhandensein von HO_2 geschlossen werden darf. Da ferner die wässrige Jodstärke durch gelöste Brenzgallussäure entbläut wird, so kann auch in Wasser, das neben dieser Säure nur winzige Mengen von HO_2 enthält, das Superoxid durch Jodkaliumkleister (unter Mithülfe eines Eisenoxidulsalzes) nicht entdeckt werden, um so weniger als bekanntlich durch Letzteres die reine Säurelösung gebläut wird. Es bleibt daher als Reagens auf das in der gebräunten Brenzgallussäurelösung etwa vorhandene HO_2 nur die Indigotinctur übrig, von der ich gezeigt habe, dass sie durch wässriges HO_2 für sich allein nur allmählig, rasch jedoch unter der Mitwirkung kleinster Mengen eines Eisenoxidulsalzes zerstört werde. Es ist aber auch bei Anwendung dieses Mittels noch die Vorsicht zu gebrauchen, die auf HO_2 zu prüfende gebräunte Brenzgallussäurelösung erst mit etwas SO_3 anzusäuern, bevor sie mit Indigotinctur versetzt und Eisenvitriollösung zugemischt wird. Da nämlich die Brenzgallussäurelösung durch Eisenoxidulsalze schwarzblau sich färbt, so würde diese Färbung die durch HO_2 bewerkstelligte Entbläuung der Indigolösung verhüllen, welchem

Missstande durch das vorhin angegebene Mittel sich vorbeugen lässt, weil nach meinen Beobachtungen die Lösung der Brenzgallussäure durch Eisenoxidulsalze nicht gebläut wird, falls sie mittelst SO_3, HCl u. s. w. auch nur schwach angesäuert ist. Unter Beobachtung des angegebenen Kunstgriffes lassen sich mit vollkommener Sicherheit noch äusserst kleine Mengen von HO_2 in der an der Luft braun gewordenen (oder auch der reinen) Brenzgallussäurelösung nachweisen.

Um eine solche Flüssigkeit zu erhalten, löse ich ein Gramm fester Brenzgallussäure in einem halben Liter destillirten Wassers auf, lasse die Lösung in einer grössern lufthaltigen Flasche unter jeweiligem Schütteln so lange stehen, bis sie eine merklich starkgelbbraune Färbung angenommen. Etwa 100 Gramme dieser gefärbten Flüssigkeit, erst durch SO_3 etwas angesäuert, dann bis zur tiefen Grünung mit Indigotinctur vermischt, werden in zwei Hälften getheilt, von denen die Eine sich selbst überlassen, die Andere mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung vermischt wird. Nach wenigen Sekunden schon nimmt Letztere wieder ihre gelbbraune Färbung an, in Folge der stattgefundenen Zerstörung der Indigotinctur, während die andere Portion erst im Laufe mehrerer Stunden diese Farbenveränderung erleidet.

Besagte Reactionen beweisen zur Genüge, dass die gebräunte Brenzgallussäurelösung eine oxidirende Materie enthalte und machen es auch in hohem Grade wahrscheinlich, dass dieselbe HO_2 sei. Zur Gewissheit wird diess jedoch durch die Thatsache erhoben, dass das oxidirende Vermögen besagter Säurelösung sofort vernichtet wird, wenn man dieselbe mit Platinmohr, Bleisuperoxid u. s. w. schüttelt. Begreiflicher Weise sind aber die unter diesen Umständen gebildeten Mengen von HO_2 äusserst gering.

Nachstehende Angaben werden aber zeigen, dass unter

etwas veränderten Umständen bei der durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidation der Brenzgallussäure die Bildung von HO_2 in so grossen Mengen stattfindet, dass über die Erzeugung dieses Superoxides auch nicht der allergeringste Zweifel obwalten kann.

Es ist wohl bekannt, dass bei Anwesenheit von Kali, Natron oder Ammoniak die wässrige Brenzgallussäure durch den gewöhnlichen Sauerstoff auf das Rascheste oxidirt wird, in Folge dessen Farbeveränderungen eintreten ähnlich denen, welche sich bei der Einwirkung des freien oder gebundenen ozonisirten Sauerstoffes auf die feste oder wässrige Säure bemerklich machen; woraus wahrscheinlich wird, dass in allen diesen Fällen die Brenzgallussäure in gleicher oder ähnlicher Weise chemisch verändert werde.

Da nun obigen Angaben gemäss weder der positiv-active noch der neutrale Sauerstoff auf besagte Säure oxidirend einzuwirken und diess nur der negativ-active zu thun vermag, so schien mir aller Grund zu der Vermuthung vorhanden zu sein, dass auch in dem vorliegenden Falle es $\ominus$ sei, welches die Oxidation der Brenzgallussäure bewerkstellige, d. h. dass bei Anwesenheit von Kali, Natron, u. s. w. in der Säurelösung die chemische Polarisation von O in $\ominus$ und $\oplus$ zwar eben so stattfinde, wie diese schon durch die alkalifreie Säurelösung bewerkstelliget wird, nur Jene ungleich rascher als Diese erfolgt. Wäre eine solche Vermuthung gegründet, so müsste auch in dem einen — wie in dem andern Falle Wasserstoffsuperoxid gebildet werden und zwar im erstern Falle rascher, als diess in dem letztern geschieht. Wie man aus den nachstehenden Angaben ersehen wird, liefern die Ergebnisse meiner hierüber angestellten Untersuchungen die bündigsten Beweise, dass während der unter dem Einflusse von Natron u. s. w. scheinbar durch O bewerkstelligten Zerstörung der gelösten Brenzgallussäure Wasserstoffsuperoxid in verhältniss-

mässig reichlichen Mengen entsteht, also auch bei dieser Oxidation, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors u. s. w. ⊕ zum Vorschein kommt.

Schüttelt man in einer geräumigen Flasche etwa 50 Gramme wässriger Brenzgallussäure von 1 % Säuregehalt, der man etwa ein Gramm Natronlösung beigefügt hat, mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff so lange zusammen, bis die Flüssigkeit kein Gas mehr verschluckt, so wird die hierbei erhaltene bis zur Undurchsichtigkeit tiefbraun gefärbte Flüssigkeit beim Vermischen mit verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. wieder durchsichtig und braungelb. Dieses saure Gemisch sofort angewendet, zeigt folgende Reactionen.

1. Mit Platinmohr in Berührung gesetzt, entbindet sie gewöhnliches Sauerstoffgas in augenfälligster Weise.
2. Sie reducirt die Superoxide des Bleies, Manganes, Nickels, Kobalts u. s. w. unter Bildung von Nitraten u. s. w. und lebhafter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases.
3. Sie entfärbt augenblicklich die Lösung des Kalipermanganates unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.
4. Mit Chromsäurelösung vermischt entbindet sie gewöhnliches Sauerstoffgas.
5. Ein Volumen unseres sauren Gemisches mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und zwei Volumen reinen Aethers geschüttelt, färbt letztern auf das Tiefste blau.
6. Sie zerstört für sich allein die Indigotinctur nur allmählig, rasch aber beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.
7. Enthält unser Gemisch nicht merklich mehr NO_5, SO_3 u. s. w., als zur Neutralisation des vorhandenen Natrons nöthig ist, so wird dasselbe den damit ver-

mischten Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläuen.

8. Das unter §. 7 erwähnte Gemisch mit der Lösung des Natron-Hypochlorites u. s. w. vermengt, reducirt letzteres Salz zu Chlornatrium unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

9. Das gleiche Gemisch (in vollkommen neutralem Zustand) entfärbt augenblicklich die kirschrothe Lösung der eisensauren Alkalien unter Fällung von Eisenoxid und lebhafter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

10. Das gleiche neutrale Gemisch fällt Berlinerblau aus einem Gemisch gelösten Kaliumeisencyanides und Eisenoxidsalzes.

Die erwähnten Thatsachen stellen es ausser allen Zweifel, dass in unserem Gemisch merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid enthalten sind und beweisen somit auch auf die überzeugendste Weise, dass bei der unter den Einfluss des Natrons u. s. w. bewerkstelligten Oxidation der Brenzgallussäure positiv-activer Sauerstoff zum Vorschein kommt.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zur Gerbegallussäure und Gallussäure.

Da diese beiden Substanzen schon durch ihre chemische Zusammensetzung in einer nahen Beziehung zur Brenzgallussäure stehen und überdiess auch deren Verhalten zum Sauerstoff demjenigen der letzt genannten Säure in manchen Punkten stark gleicht, namentlich darin, dass sie im festen

Zustand gegen O vollkommen gleichgültig sind, in Wasser gelöst aber für sich allein allmählig, bei Anwesenheit von alkalischen Substanzen unter tiefer Bräunung rasch sich oxidiren, so durfte man wohl vermuthen, dass bei diesen Oxidationen, wie bei derjenigen der Brenzgallussäure Wasserstoffsuperoxid gebildet werde und nachstehende Angaben zeigen, dass diess in der That auch der Fall ist.

Gerbegallussäure. Schon Gorup hat gefunden, dass die wässrige Lösung dieser Säure durch den ozonisirten Sauerstoff zerstört werde und meine Versuche zeigen, dass Letzterer auch die feste Säure bei gewöhnlicher Temperatur oxidirt, wie man hievon leicht sich überzeugen kann, wenn auf einem Uhrschälchen die reine Gerbesäure der Einwirkung stark ozonisirter Luft ausgesetzt wird. Unter diesen Umständen färbt sich die feste Säure anfänglich gelb, später gelbbraun, wird feucht und klebrig, stark sauer und verschwindet bei hinreichend langem Verweilen in einer Ozonatmosphäre ganz und gar, so dass sie also gleich der Brenzgallussäure durch den ozonisirten Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser vollständig verbrannt wird.

Aber auch gebundenes $\ominus$ wirkt zerstörend auf die gelöste Säure ein, wie daraus erhellt, dass die Oxide des Silbers, Goldes u. s. w. die Säurelösung rasch bräunen, während sie selbst reducirt werden.

Wie die Brenzgallussäure so löst sich auch die Gerbesäure in wässrigem Wasssestoffsuperoxid auf, ohne sich im Mindesten zu färben und nach Tagen noch lässt sich in dieser Elüssigkeit mittelst der geeigneten Reagentien sowohl die Säure als auch HO_2 nachweisen, woraus erhellt, dass $\oplus$ gegen die Gerbesäure chemisch gleichgültig sich verhält.

Schüttelt man etwa 50 Gramme wässriger Gerbesäurelösung (von 1 % Säuregehalt) mit einem Gramm kaustischer



Natronlauge und O so lange zusammen, bis kein Gas mehr verschluckt wird, so erhält man eine tiefbraune Flüssigkeit, welche bei Zusatz von NO_5, SO_3 u. s. w. wieder durchsichtig und braungelb wird. Dieses saure Gemisch mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und mit dem zweifachen Raumtheile reinen Aethers geschüttelt, färbt letztern tiefblau, wie es überhaupt alle die das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnenden Wirkungen hervorbringt.

Gallussäure. Nach meinen Versuchen wird die feste Gallussäure noch lebhafter als die Gerbesäure von dem ozonisirten Sauerstoff angegriffen Auf einem Uhrschälchen der Einwirkung stark ozonisirter Luft ausgesetzt, färbt sie sich bald gelb, aber nie braun, wird dann feucht, stark sauer (von Kleesäure?) und verschwindet endlich ganz. Die Oxide des Silbers u. s. w. zerstören die gelöste Säure wenigstens ebenso leicht, als die Gerbesäure und ebenfalls unter Erzeugung braungefärbter Substanzen.

Wie die Gerbesäure kann auch die Gallussäure mit dem Wasserstoffsuperoxid zusammen bestehen, ohne merklich zersetzt zu werden. woraus erhellt, dass ⊕ auch gegen diese Säure chemisch indifferent ist.

50 Gramme Gallussäurelösung (von 1 % Säuregehalt) mit einem Gramme wässrigen Natrons und O zusammengeschüttelt, bis kein Gas mehr aufgenommen wird, liefert eine Flüssigkeit, welche mit SO_3 u. s. w. angesäuert, gerade so sich verhält, wie die in gleicher Weise behandelte Gerbesäurelösung: sie färbt den Aether bei Anwesenheit gelöster Chromsäure tiefblau, entfärbt die Kalipermanganatlösung unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases u. s. w.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die drei besprochenen Säuren in ihren Beziehungen zum Sauerstoff eine grosse Uebereinstimmung mit einander zeigen: Der neutrale, wie der positiv-active Sauerstoff ist gegen sie

chemisch gleichgültig, während der negativ-active sie durch Oxidation zerstört. O wirkt nur bei Anwesenheit von Wasser oxidirend auf die Säuren ein unter Erzeugung von HO_2, welche Wirkung durch die Gegenwart alkalischer Substanzen bedeutend gesteigert wird und man kann sagen, dass in Bezug auf die erwähnten Verhältnisse die Brenzgallussäure von ihren Muttersäuren hauptsächlich durch ihre grössere Oxidirbarkeit sich unterscheidet.

Obwohl ich die übrigen Gerbesäuren und ihre Abkömmlinge noch nicht untersucht habe, so zweifle ich doch ganz und gar nicht daran, dass sie ähnlich ihren Vorbildern, der Gerbegallussäure, Gallussäure und Brenzgallussäure sich verhalten und namentlich ihre alkalisirten wässrigen Lösungen mit O Wasserstoffsuperoxid bilden werden. Die Ergebnisse einiger vorläufigen Versuche, welche ich mit der Catechugerbesäure angestellt habe, berechtigen mich jetzt schon mit grosser Bestimmtheit zu sagen, dass sie wie die Gerbegallussäure sich verhält.

Wie man leicht einsieht, gewinnt nun diese so zahlreiche Gruppe organischer Substanzen ein neues und allgemeines theoretisches Interesse, weil sie wie dazu gemacht ist, uns ziemlich weit gehende und überraschende Aufschlüsse über die langsame, scheinbar durch den neutralen Sauerstoff bei Anwesenheit von Wasser stattfindenden Oxidation der organischen Materien überhaupt, namentlich aber auch über den so bedeutungsvollen Vorgang der Verwesung zu geben, und ich werde wohl kaum zu sagen brauchen, dass ich die im Voranstehenden mitgetheilten Thatsachen keineswegs zu Ungunsten der früher von mir ausgesprochenen Vermuthung deute, gemäss welcher bei allen Oxidationen, welche durch O nur unter der Mithülfe des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelliget werden können, HO_2 sich bilde und der erste hiebei stattfin-

dende Vorgang in der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes bestehe.

In der That, nachdem nun so zahlreiche Fälle vorliegen, welche ausser Zweifel stellen, dass bei derartigen Oxidationen Wasserstoffsuperoxid gebildet wird, so dürfen wir wohl kaum mehr daran zweifeln, dass uns in der langsamen Verbrennung des Phosphors das Vorbild aller langsamen, in feuchtem gewöhnlichen Sauerstoff stattfindenden Oxidationen geboten sei. Diese schon vor sechszehn Jahren von mir ausgesprochene Ansicht ist der Muttergedanke gewesen, welcher mich bei allen meinen seitherigen Untersuchungen über den Sauerstoff geleitet hat, was gethan zu haben, ich keineswegs bereue.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zur wässrigen Lösung des mit Alkalien vergesellschafteten reducirten Indigo's.

Die Frage, ob der gewöhnliche Sauerstoff als solcher irgend welche oxidirende Wirkung hervorzubringen vermöge, oder ob nach meinem Dafürhalten jeder scheinbar durch O bewerkstelligten Oxidation die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehen müsse, ist bei dem heutigen Stande unseres Wissens keineswegs mehr als eine müssige anzusehen und ich halte ihre Beantwortung für eine Aufgabe, keiner andern an Wichtigkeit nachstehend. Meine letztjährigen und namentlich die in den voranstehenden Aufsätzen beschriebenen Arbeiten drehen sich um diese Frage als um ihren Angelpunkt und sind als eben so viele Versuche anzusehen, dieselbe auf experimentellem Wege zu beantworten. Ich bin nun zwar der An-

sicht, dass die bereits bekannten Thatsachen, deren nicht wenige sind, entschieden zu Gunsten meiner Annahme sprechen, aber ich gebe auch gerne zu, dass eine überwältigende Summe factischer Beweise vorliegen muss, bevor der chemischen Welt zugemuthet werden kann, Etwas als Erfahrungssatz anzuerkennen, was von ihren bisherigen Vorstellungen so stark abweicht und der bei ihr so übel beleumdeten Naturphilosophie abgeborgt zu sein scheint

Ich will nun noch einige Thatsachen mittheilen, welche trotz ihrer Ungewöhnlichkeit mir zu der oben berührten Frage in nächster Besiehung zu stehen scheinen.

Es dürfte wohl wenige Materien geben, welche an Oxidbarkeit dem in Wasser gelösten und mit einem Alkali verbundenen Indigoweiss gleich kämen, in welcher Beziehung es wohl am ehesten mit kalihaltiger Hämatoxylin — oder Brenzgallussäurelösung verglichen werden könnte. Und wenn es einen Fall gibt, wo der gewöhnliche Sauerstoff als solcher die Oxidation eines Körpers zu bewerkstelligen scheint, so ist es eben diejenige des mit einem Alkali vergesellschafteten Indigoweiss. Dennoch aber glaube ich den thatsächlichen Beweis führen zu können, dass selbst diese Oxidation nicht durch unverändertes O zu Stande komme und auch ihr die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehe. Nach meinem Dafürhalten wäre dieser Beweis geleistet, wenn nachgewiesen werden könnte, dass bei der fraglichen Oxidation HO_2 gebildet würde, d. h. $\oplus$ zum Vorschein käme.

Wird die tief brandgelbe wässrige Lösung des mit Natron vergesellschafteten Indigoweiss in einer geräumigen Flasche mit reinem oder atmosphärischem O so lange geschüttelt, bis aller Indigo ausgefällt ist (was bekanntlich rasch erfolgt) und trennt man den Farbstoff mittelst Filtrirens sofort von der Flüssigkeit ab, so erscheint diese etwas gelb gefärbt und scheidet, schwach angesäuert durch

NO_5 oder SO_3, gewöhnlich noch Spuren von Indigo ab. Die saure nochmals filtrirte gelbliche Flüssigkeit zeigt folgende Reactionen:

1. Sie entfärbt Kalipermanganatlösung augenblicklich unter noch sichtlicher Gasentwickelung.
2. Sie reducirt die Superoxide des Bleies, Manganes u. s. w. unter Bildung von Nitraten u s. w. und wahrnehmbarer Gasentwickelung.
3. Mit verdünnter Chromsäurelösung vermischt, färbt sie sich anfangs schwach blau und fängt dann an, Sauerstoffbläschen zu entwickeln unter Bildung von Chromoxidnitrat u. s. w.
4. Mit einiger verdünnter Chromsäurelösung vermischt und dem gleichen Raumtheile reinen Aethers geschüttelt, färbt sie letzteren noch deutlich blau.
5. Durch Indigolösung etwas gebläut, entfärbt sie sich nur allmählig, rasch dagegen beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.
6. Genau neutralisirt bläut sie den verdünnten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bei Zusatz einiger Tropfen von Eisenvitriollösung.
7. Die gleiche neutralisirte Flüssigkeit fällt aus einem Gemisch gelösten Kaliumeisencyanides und Eisenozidsalzes Berlinerblau.
8. Mit Platinmohr geschüttelt büsst die Flüssigkeit das Vermögen ein, die angegebenen oxidirenden und reducirenden Wirkungen hervorzubringen.

Aus diesen Thatsachen geht mit Gewissheit hervor, dass in der besprochenen Flüssigkeit HO_2 vorhanden ist und sie beweisen somit, dass auch bei der, scheinbar durch O bewerkstelligten Oxidation des Indigoweiss $\oplus$ zum Vorschein kommt, was nicht geschehen dürfte, wenn der gewöhnliche Sauerstoff als solcher das Chromogen oxidirte und nicht vorher diejenige Zustandsveränderung erleiden

würde, die ich mit dem Namen „chemische Polarisation" zu bezeichnen pflege.

Die Menge des erzeugten HO_2 ist allerdings verhältnissmässig klein, jedoch, wie aus voranstehenden Angaben erhellt, gross genug, um dasselbe noch augenfälligst nachweisen zu können. Wie in so manchem andern, so auch in dem vorliegenden Fall, ist das „Was" wichtiger als das „Wie viel"; denn wer hätte nicht in unserer Flüssigkeit alles Andere nur nicht Wasserstoffsuperoxid erwarten sollen, und sicherlich wäre auch mir nicht eingefallen, darin HO_2 zu suchen, würde mich nicht meine Polarisationshypothese dazu bestimmt haben. An derartige Thatsachen, die uns heute noch auf das Stärkste überraschen müssen, werden wir uns aber bald gewöhnt haben, denn ich zweifle keinen Augenblick, dass ihnen viele andere ähnlicher Art auf dem Fusse folgen werden.

Schiesslich noch einige Bemerkungen über das Verhalten des Sauerstoffes im Allgemeinen und insbesondere über dasjenige von HO_2 zum Indigoweiss. Schon die Thatsache, dass während der scheinbar durch O bewerkstelligten Oxidation des an Natron gebundenen Chromogenes HO_2 sich bildet, lässt vermuthen, dass beide Substanzen gleichgültig zu einander sich verhalten, d. h. das ⊕ von HO_2 als solches den reducirten Indigo nicht zu oxidiren vermöge, weil sonst die Bildung dieses Superoxides unter diesen Umständen unbegreiflich wäre und nachstehende Thatsachen scheinen mir kaum einen Zweifel über diese Gleichgültigkeit walten zu lassen.

1. Das nach der Berzelius'schen Vorschrift bereitete Indigoweiss mit wässrigem HO_2 vermischt, bläut sich nicht merklich, wie auch die vom Chromogen abfiltirte Flüssigkeit noch alle Reactionen des Wasserstoffsuperoxides zeigt.
2. Die gelöste Verbindung des Indigoweiss mit Natron

zu SO_3-haltigem HO_2 gefügt, liefert einen Niederschlag, nicht tiefer gefärbt, als derjenige, welchen sie mit reiner verdünnter Schwefelsäure gibt und auch in dem erwähnten Fall enthält die vom reducirten Indigo abfiltrirte Flüssigkeit noch HO_2.

3. Indigoweiss in HCl-, NO_5- oder SO_3-haltigem Wasser vertheilt und mit Bariumsuperoxid zusammengebracht, färbt sich nicht tiefer und enthält die abfiltrirte Flüssigkeit ebenfalls HO_2.

Diese Thatsachen machen es so gut als gewiss, dass das $\oplus$ der Antozonide als solches gegen das Indigoweiss gleichgültig ist. Nicht so als das in den Ozoniden gebundene $\ominus$: das in SO_3-haltigem Wasser vertheilte Chromogen mit gelöster Uebermangansäure zusammengebracht, färbt sich augenblicklich tiefblau, unter Bildung von Manganoxidulsulfat, ebenso in Berührung mit den Superoxiden des Bleies, Kobaltes u. s. w. unter Bildung von Bleioxidsulfat u. s. w.

In gleicher Weise verhalten sich die eisensauren und unterchlorichtsauren Salze, welche zu Oxidulsalze und Chlormetallen reducirt werden.

Auch die gelösten Eisenoxidsalze führen das Chromogen augenblicklich in Indigoblau über, indem sie sich in Oxidulsalze verwandeln. Dass Chlor und Brom wie die vorhin erwähnten Sauerstoffverbindungen wirken, braucht kaum ausdrücklich bemerkt zu werden.

Es ist bekannt, dass das in gesäuertem Wasser vertheilte Indigoweiss an der Luft nur nach und nach vollständig zu Indigoblau sich oxidirt, während nach meinen Beobachtungen diese Oxidation in ozonisirter Luft rasch erfolgt, woraus erhellt, dass freies $\ominus$ wie gebundenes zum Indigoweiss sich verhält.

Was den trockenen gewöhnlichen Sauerstoff betrifft, so lehren die Berzelius'schen Angaben, dass derselbe bei

gewöhnlicher Temperatur nicht oxidirend auf das wasserfreie Indigoweiss einwirkt.

Aus den angeführten Thatsachen dürfte daher wohl der Schluss gezogen werden, dass das Verhalten von O, ⊕ und ⊖ zum reducirten Indigo demjenigen zur Brenzgallussäure gleich sei, d. h. weder O noch ⊕ als solche dieses Chromogen zu oxidiren und diess nur das ⊖ zu thun vermöge.

Schon längst habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Indigoblau die Hälfte seines Sauerstoffs so enthalte, wie das blaue Guajakharz, die Uebermangansäure, das Bleisuperoxid, das Eisenoxid u. s. w. einen Theil des ihrigen d. h. im ⊖-Zustande, und die oben erwähnten Thatsachen, namentlich aber die Umstände, unter welchen das Indigoblau reducirt wird und als oxidirendes Ogens wirkt, sprechen, wie ich glaube, zu Gunsten dieser Ansicht. Berzelius verglich das Indigoblau mit dem Wasserstoffsuperoxid; ich halte dasselbe wie das blaue Guajakharz für ein organisches Ozonid und was das mit Natron vergesellschaftete Indigoweiss betrifft, so muss ich es von meinem jetzigen Standpunct aus als diejenige Materie betrachten, welche unter allen bis jetzt bekannt gewordenen Körpern schon bei gewöhnlicher Temperatur das stärkste Vermögen besitzt, den neutralen Sauerstoff chemisch zu polarisiren, daher für eine der theoretisch interessantesten Substanzen ansehen.

Dass das Indigoweiss der jetzt herrsehenden Ansicht gemäss gewasserstofftes Indigoblau sei, habe ich von jeher für ausnehmend unwahrscheinlich gehalten und die neuesten Ergebnnisse meiner Versuche über diesen Gegenstand konnten mich nur in der Ueberzeugung bestärken, dass die von Berzelius und Liebig aufgestellte Ansicht vor der Döbereiner'schen Hypothese entschieden den Vorzug verdiene.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Hämatoxylin.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 6. Juni 1860.)

In einer meiner letzten Mittheilungen ist gezeigt worden, dass der Sauerstoff in seinen drei verschiedenen Zuständen ungleich gegen die Brenzgallussäure, Gallussäure und Gallusgerbesäure sich verhalte, nämlich nur ⊖, nicht aber ⊕ oder O als solche auf diese organischen Materien oxidirend einwirke und bei ihrer scheinbar durch O bewerkstelligten Oxidation ⊕ zum Vorschein komme, d. h. Wasserstoffsuperoxid gebildet werde.

Obwohl nun in mancher Hinsicht die genannten Säuren von dem im Blauholz enthaltenen Chromogen verschieden sind, so gleichen sich diese Substanzen doch darin sehr stark, dass, in Wasser gelöst, sie Sauerstoff aufnehmen, langsam für sich allein, rasch bei Anwesenheit alkalischer Salzbasen. Diese Aehnlichkeit des Verhaltens liess mich vermuthen, dass die Oxidation des Hämatoxylines wie diejenige der Brenzgallussäure u. s. w. zu Stande komme und die nachstehenden Angaben werden zeigen, in wie weit meine Vermuthung gegründet war.

Verhalten des negativ-activen Sauerstoffes zum Hämatoxylin. Weisses ungeleimtes Papier, getränkt mit einer concentrirten Lösung des Hämatoxylines in Aether, erscheint, nachdem letzterer verdunstet, nur sehr schwach röthlichgelb gefärbt, eingeführt in stark ozonisirte Luft, färbt sich solches Papier schnell: erst rothgelb, dann braunroth, endlich wieder farblos werdend, stark sauer schmeckend und feuchtes Lakmuspapier lebhaft röthend. Noch rascher zeigen diesen Farbenwechsel die mit Wasser befeuchteten Streifen des Chromogen-haltigen Pa-

pieres, welche desshalb auch als ein sehr empfindliches Ozonreagens dienen können.

Gepulvertes Hämatoxylin, auf einem Uhrschälchen der Einwirkung stark ozonisirter Luft ausgesetzt, färbt sich bald braunroth (wie Eisenoxid), wird feucht, zerfliesst zu einer braunen Masse, die erst zäh ist, dann dünnflüssiger, heller, endlich farblos wird und nun stark sauer schmeckt. Die wässrige Lösung dieser sauren Materie gibt mit Kalkwasser einen weissen Niederschlag, der bei Zusatz von Salz- oder Salpetersäure wieder verschwindet, welche Reactionen auf Kleesäure schliessen lassen.

Kaum wird ausdrücklich erwähnt zu werden brauchen, dass ein Strom ozonisirter Luft, durch die wässrige Lösung des Hämatoxylins geleitet, unter Verschwinden von $\ominus$ die Flüssigkeit rasch färbt und gerade so wie das feste Chromogen verändert.

Aehnlich dem freien — wirkt auch das gebundene $\ominus$ kräftigst oxidirend auf das Hämatoxylin ein, wie schon daraus erhellt, dass die wässrige Lösung des Chromogenes durch sämmtliche Ozonide selbst bei gewöhnlicher Temperatur sofort tief gefärbt wird.

Bequem zeigt man diese Einwirkung an dem oben erwähnten Hämatoxylin-haltigen Papier, welches erst mit reinem Wasser befeuchtet und dann mit den festen verschiedenen Ozoniden: den Superoxiden des Manganes, Nickels u. s w. in Berührung gesetzt wird. Unter diesen Umständen färben sich die mit den Ozoniden belegten Stellen des Papieres rasch roth, gelbbraun u. s. w., je nach der Natur des $\ominus$-haltigen Körpers. Mangan- und Nickelsuperoxid z. B. verursachen einen blaurothen-, Blei- und Silbersuperoxid einen gelbbraunen Flecken und taucht man das präparirte Papier in die stark verdünnte Lösung eines Hypochlorites oder der Uebermangansäure, so färbt es sich augenblicklich tiefroth, in verdünnter Eisenoxidsalzlösung tief

violett, in gleichbeschaffener Chromsäurelösung braunroth u. s. w. Versteht sich von selbst, dass auch die wässrige Lösung des Hämatoxylines beim Zusammenbringen mit den Ozoniden sofort in gleicher Weise verändert wird und Letztere hierbei ihres ⊖-Gehaltes verlustig gehen. So z. B. werden die Eisenoxidsalze durch das gelöste Chromogen augenblicklich in Oxidulsalze verwandelt.

Verhalten des positiv-activen Sauerstoffes zum Hämatoxylin. Die wässrige Lösung des Chromogenes mit Wasserstoffsuperoxid vermischt, bleibt anfänglich ungefärbt und ebenso wird Hämatoxylin von wässrigem HO_2 ohne Färbung aufgenommen; damit jedoch diese Wirkungslosigkeit stattfinde, ist unerlässlich, dass HO_2 auch nicht die geringste Spur einer alkalischen Substanz enthalte; denn ist eine solche vorhanden, so tritt sofort tiefe Färbung ein. Das Gemisch von Hämatoxylinlösung und HO_2, auch wenn abgeschlossen von der Luft, färbt sich allmählig violett, indessen doch nur schwach und langsam und nach Tagen noch lässt sich darin sowohl HO_2 als Hämatoxylin nachweisen.

Wie HO_2 verhält sich das ⊕-haltige Terpentinöl. welches, wie reich es auch an ⊕ sein mag, die Hämatoxylinlösung nur schwach und langsam färbt.

Verhalten des neutralen Sauerstoffes zum Hämatoxylin. In trockenem gewöhnlichen Sauerstoff bleibt das gleichbeschaffene Chromogen unverändert, befeuchtet wird es, wie anfänglich im ozonisirten Sauerstoff. allmählig braunroth und zwar im Lichte ungleich rascher, als in der Dunkelheit, alles Uebrige sonst gleich. Die farblose wässrige Lösung des Hämatoxylines, mit O bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gesetzt, wird nach und nach roth und erscheint nach 24 Stunden schon ziemlich tief gefärbt. Sehr wesentlich wird die Färbung durch Erwärmung beschleunigt, so dass farblose Hämatoxylinlö-

sung bei 100° in einer Minute sich eben so tief färbt, als bei gewöhnlicher Temperatur in einem Tag.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen in einer solchen gefärbten Flüssigkeit HO_2 nachzuweisen, unter etwas veränderten Umständen werden aber bei der Einwirkung von O auf gelöstes Hämatoxylin bemerkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides gebildet, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird.

Werden 100 Gramme wässriger Hämatoxylinlösung, die ein Tausendtel Chromogenes enthält, in einer litergrossen Flasche mit fünf bis sechs Tropfen concentrirter Natronlösung und atmosphärischem O so lange lebhaft zusammengeschüttelt, bis die Flüssigkeit tief kirschroth gefärbt erscheint (was im Laufe einer halben Minute geschieht) und dann sofort mit verdünnter Schwefelsäure etwas übersäuert, so wird ein gelb gefärbtes Gemisch erhalten, welches folgende Wirkungen hervorbringt:

1. Reiner Aether, mit dem gleichen Volumen unseres Gemisches und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, färbt sich noch deutlich lasurblau und behandelt man den gleichen Aether ein Paar Male mit frischen Antheilen des Gemisches und gelöster Chromsäure, so wird er auf das Tiefste gebläut.
2. Das Gemisch entfärbt die Kalipermanganatlösung unter noch bemerkbarer (obwohl schwacher) Entbindung von O-Gas.
3. Das Gemisch, mit Indigolösung bis zu merklich starker Grünung versetzt, wird für sich allein nur allmählig wieder gelb, rasch dagegen bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.
4. Das Gemisch verliert das Vermögen die erwähnten Wirkungen hervorzubringen, wenn man es nur kurze Zeit mit Platinmohr, Bleisuperoxid u. s. w. schüttelt.

Diese Thatsachen lassen, denke ich, keinen Zweifel darüber walten, dass während der scheinbar durch O unter dem Einflusse des Natrons bewerkstelligten Oxidation des Hämatoxylines merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid sich bilden, wie überhaupt die voranstehenden Angaben zeigen, dass im Wesentlichen die drei verschiedenen Modificationen des Sauerstoffes zum besagten Chromogen wie zur Brenzgallussäure u. s. w. oder auch zum Indigoweiss sich verhalten, wesshalb ich geneigt bin anzunehmen, dass auch der Oxidation des Hämatoxylines die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehe und jene nur durch ⊖ bewerkstelliget werde.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich mit dem Chromogen des Fernambukes, wie dasselbe mittelst Aethers aus diesem Holze gezogen wird, einige Versuche angestellt habe, deren Ergebnisse zeigten, dass es auf eine dem Hämatoxylin ganz ähnliche Weise sich verhalte.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Anilin.

Von C. F. Schœnbein.

Das Anilin, in so vieler Hinsicht eine der merkwürdigsten organischen Verbindungen, bietet noch ein besonderes Interesse durch die eigenthümlichen Beziehungen dar, in welchen zu ihm die drei Modificationen des Sauerstoffes stehen.

Verhalten des negativ-activen Sauerstoffes. Ein mit farblosem Anilin getränkter Streifen weissen Filtrirpapieres in stark ozonisirter Luft eingeführt, fängt so-

fort sich zu färben an: erst bräunlich-roth, dann braunroth und rasch tiefbraun und ich will gleich hier bemerken, dass dieser raschen und starken Färbung halber das Anilin zu den empfindlichsten Ozonreagentien gehört und in dieser Beziehung der Brenzgallussäure oder dem Hämatoxylin wenigstens gleich kommt.

In Folge dieser oxidirenden Einwirkung von ⊖ auf das Anilin bildet sich zunächst eine feste tiefbraune Substanz, welche in Wasser kaum löslich ist, leicht aber vom Anilin selbst, wie auch vom Weingeist und Aether aufgenommen wird, wodurch diese Flüssigkeiten tief braunroth sich färben.

Kaum dürfte nöthig sein ausdrücklich zu bemerken, dass ein durch Anilin geleiteter Strom stark ozonisirter Luft die Flüssigkeit rasch tief braunroth färbt in Folge der Bildung der vorhin erwähnten harzigen Materie; es ist jedoch höchst wahrscheinlich, dass während der Einwirkung des Ozones auf das Anilin noch anderweitige Oxidationserzeugnisse entstehen, welche wohl verdienten näher untersucht zu werden. Für Diejenigen, welche sich einer solchen Arbeit später unterziehen sollten, will ich bemerken, dass auch das besagte Harz bei andauernder Einwirkung von ⊖ zerstört wird, wie daraus erhellt, dass ein mit Anilin getränkter Papierstreifen, lange genug in einer kräftigen Ozonatmosphäre gehalten, wieder vollkommen sich ausbleicht und nun eine das Lakmuspapier stark röthende Substanz enthält, welche wahrscheinlich Kleesäure ist.

Aehnlich dem freien, wirkt auch das gebundene ⊖ auf das Anilin ein, wie aus der Thatsache abzunehmen, dass letzteres schon bei gewöhnlicher Temperatur von sämmtlichen Ozoniden verharzt, d. h. gerade so wie durch freien negativ-activen Sauerstoff gebräunt wird, wobei selbstverständlich die Ozonide ihr ⊖ verlieren. In bequemer Weise lässt sich diese oxidirende Wirkung der Ozonide so zeigen,

dass man auf Uhrschälchen kleine Mengen der Oxide des Goldes und Silbers, der Superoxide des Bleies, Manganes, Nickels u. s. w. bringt und mit einigen Tropfen farblosen Anilines übergiesst, unter welchen Umständen diese Flüssigkeit unverweilt sich bräunt. Wässrige Uebermangansäure oder gelöstes Kalipermanganat mit Anilin zusammengeschüttelt, gibt augenblicklich einen braunen aus Manganoxid und dem braunen Harze bestehenden Niederschlag, aus welchem sich mittelst Weingeistes die harzige Materie leicht ausziehen lässt.

NO_4 (für mich $NO_2 + 2\ominus$) zeichnet sich unter den Ozoniden ganz besonders durch die Energie seiner Einwirkung auf das Anilin aus und darf in dieser Beziehung dem Ozon selbst verglichen werden. Führt man in eine Flasche, so wenig NO_4-Dampf enthaltend, dass man ihn kaum riecht, geschweige sieht, einen mit farblosem Anilin getränkten Papierstreifen ein, so säumt er nicht, sich wie in ozonisirter Luft zu färben. Ist das Gefäss durch NO_4 auch nur schwach gefärbt, so wird darin der anilinhaltige Streifen beinahe augenblicklich braun unter Bildung dicker Dämpfe, welche das Papier umqualmen und in noch concentrirterem NO_4-Dampf ist die Wirkung so rasch und heftig, dass der Anilinstreifen sofort braunschwarz wird.

Bekanntlich vermag $\ominus$ als solches mit dem Guajak sich zu vergesellschaften und ein organisches Ozonid zu bilden, welches tiefblau gefärbt und in Weingeist löslich ist. Wie nun das Anilin den unorganischen Ozoniden ihr $\ominus$ gierigst entzieht, so auch dem besagten $\ominus$-haltigen Harze, woher es kommt, dass die (mittelst $PbO + \ominus$, $MnO + \ominus$ u. s. w.) auf das Tiefste gebläuete Guajaktinctur durch Anilin beinahe augenblicklich braungelb gefärbt wird.

Verhalten des positiv-activen Sauerstoffes. Während voranstehenden Angaben zufolge sowohl freies

⊖ als auch die Ozonide kräftigst oxidirend auf das Anilin einwirken, verhalten sich die sämmtlichen Antozonide gegen dasselbe unthätig. So vermag z. B. HO + ⊕ Tage lang mit Anilin in Berührung zu stehen, ohne dass es merklich zersetzt oder die letztgenannte Substanz verharzt würde. Ebenso wenig wirkt KO + 2⊕, Na_2 O_2 + ⊕ oder BaO + ⊕ oxidirend auf das Anilin ein, wie schon daraus erhellt, dass diese Superoxide dasselbe ungefärbt lassen.

Das sogenannte ozonisirte Terpentinöl enthält bekanntlich seinen thätigen Sauerstoff im ⊕-Zustand und ist somit ein organisches Antozonid. Wie nun HO + ⊕ u. s. w. gegen das Anilin chemisch unthätig sich verhält, so das besagte Terpentinöl, wie reichlich dasselbe auch mit ⊕ beladen sein mag, wesshalb sich beide Flüssigkeiten ohne Färbung vermischen lassen und dem Oel sein ⊕ durch das Anilin nicht entzogen wird.

Diese Thatsachen scheinen mir ausser Zweifel zu stellen, dass der positiv-active Sauerstoff zum Anilin wie zur Brenzgallussäure u. s. w. sich verhalte, d. h. dass ⊕ als solches auf diese sonst so leicht oxidirbaren Materien keine oxidirende Wirkung hervorbringe.

Das Verhalten des neutralen Sauerstoffes. Scheinbar vermag der neutrale Sauerstoff als solcher auf das Anilin chemisch einzuwirken, da bekanntlich Letzteres in Berührung mit atmosphärischem O allmählig sich färbt und verharzt, was sicherlich eine Oxidationswirkung ist. Ich finde nun, dass diese Veränderung im Lichte ungleich schneller als in der Dunkelheit erfolgt, alles Uebrige sonst gleich. 50 Gramme farblosen Anilines in einer halbliter grossen weissen Flasche mit atmosphärischem O jeweilen geschüttelt, erschienen nach viertägigem Stehen in zerstreutem Lichte beinahe bis zur Undurchsichtigkeit tief braunroth gefärbt, während Anilin, unter sonst gleichen Um-

ständen, aber im Dunkeln gehalten, sich kaum merklich verändert hatte.

Nach meinen Beobachtungen findet auch die Verharzung und die mit ihr Hand in Hand gehende Beladung des Terpentinöles mit $\oplus$ im Lichte viel rascher als in der Dunkelheit statt, wie überhaupt beleuchtetes O in vielen Fällen wie $\ominus$ wirkt und eine Reihe von Oxidationen bewerkstelliget, welche bei Abwesenheit des Lichtes entweder gar nicht oder doch nur höchst langsam erfolgen.

Ich bin desshalb geneigt anzunehmen, dass auch auf das Anilin O als solches keine oxidirende Wirkung hervorbringe und die Verharzung dieser Materie wie diejenige des Terpentinöles zu Stande komme (man sehe den Abschnitt „Terpentinöl" in meiner neulichen Abhandlung „Ueber die langsame Oxidation organischer Materien").

Das Anilin hat in neuester Zeit für die Färberei die grösste Wichtigkeit erlangt und zu tiefgreifenden Veränderungen auf diesem Gebiete der Technik geführt, wie ich mich hievon in unsern hiesigen grossen Seidenfärbereien durch den Augenschein zu überzeugen täglich Gelegenheit finde. Es wird nämlich von dieser Materie zum Behufe der Hervorbringung der glänzendsten Farben (auf Wolle und Seide) namentlich der rothen, der ausgedehnteste Gebrauch gemacht und ich will nicht unerwähnt lassen, dass diess im Wesentlichen auf einer Oxidation des Anilines beruht, bewerkstelliget durch Sauerstoffverbindungen, welche in die Klasse der Ozonide gehören.

Wie man aus voranstehenden Mittheilungen ersieht häufen sich rasch die Thatsachen an, welche auf das Augenfälligste zeigen, dass das chemische Verhalten des Sauerstoffes zu andern Körpern mit den allotropen Zuständen dieses Elementes auf das Engste zusammenhängt; auch ist nicht im Mindesten daran zu zweifeln, dass die Zahl solcher Thatsachen mit jedem Tage noch mehr wachse.

Wir werden uns desshalb wohl auch bald dazu bequemen müssen, unsere bisherigen Vorstellungen über das, was man „chemische Affinität" zu nennen pflegt, entweder wesentlich zu verändern oder gänzlich aufzugeben. Ich wenigstens bekenne offen, dass ich es nicht vermag, mir einen klaren Begriff z. B. von dem Worte „Verwandtschaft des Sauerstoffes zu den übrigen Elementen" zu machen, wenn damit noch irgend etwas Anderes als rein Thatsächliches ausgedrückt werden soll, wie ich auch nicht anstehe zu sagen, dass überhaupt der nächste Grund der chemischen Verbindbarkeit der Stoffe für mich noch tiefstes Geheimniss ist.

Ueber Stickwasserstoffsuperoxid und die Oxidationsstufen des Stickstoffes.

Vom Stickoxid ist bekannt, dass es mit freiem O sofort die sogenannte Untersalpetersäure bildet und da die Hälfte das Sauerstoffgehaltes dieser Verbindung wieder leicht auf eine Reihe oxidirbarer Materien sich übertragen lässt unter Ausscheidung von NO_2, überhaupt in einer grossen Anzahl von Fällen wie freies ⊖ sich verhält, so betrachte ich schon längst die besagte Säure als $NO_2 + 2⊖$.

Die Fähigkeit des Stickoxides freies O augenblicklich in ⊖ überzuführen, liess vermuthen, dass es auch das an HO gebundene ⊕ aufzunehmen und in ⊖ zu verwandeln vermöge, was mich veranlasste das Verhalten von NO_2 zum Wasserstoffsuperoxid einer genauern Untersuchung zu unterwerfen. Lässt man Stickoxidgas durch wässriges HO_2 gehen, so wird eine Flüssigkeit erhalten, welche stark sauer schmeckt, die Guajaktinctur augenblicklich auf das Tiefste bläut, durch Chromsäure nicht mehr gebläut wird,

aus dem Jodkalium unter stürmischer Entbindung von NO_2 und Bildung von Kalinitrat Jod abscheidet, daher den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut und ebenfalls unter lebhaftester Entwickelung von NO_2 und Bildung von Salpeter das gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyanid verwandelt.

Unlängst habe ich gezeigt, dass die Brenzgallussäure, wie durch freies ⊖ so auch durch die sämmtlichen Ozonide rasch zerstört und zunächst zu Huminsubstanzen oxidirt werde. Feste Brenzgallussäure, in unsere saure Flüssigkeit eingeführt, verursacht eine stürmische Entbindung von NO_2-Gas und wird sofort zu Huminsubstanzen oxidirt, welche die Flüssigkeit rothbraun färben.

Da die reine verdünnte Salpetersäure keine der erwähnten Oxidationswirkungen hervorbringt, namentlich nicht den Jodkaliumkleister bläut oder auf die Brenzgallussäure oxidirend einwirkt, welche Säure nach meinen Versuchen selbst in einem Gemisch, aus einem Raumtheile NO_5 von 1,35 und drei Raumtheilen Wassers bestehend, sich auflöst, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, so kann das oxidirende Agens unserer wasserreichen sauren Flüssigkeit nicht die Salpetersäure sein. Was aber sonst? Von NO_3 und NO_4 weiss man, dass sie mit HO nicht zusammen bestehen können und allgemein wird angenommen, dass bei Anwesenheit von verhältnissmässig viel Wasser beide Verbindungen in Salpetersäure und Stickoxid sich umsetzen.

Dieser Annahme gemäss dürfte beim Zusammentreffen von NO_2 mit wasserreichem HO_2, wie dasjenige war, dessen ich mich bei meinen Versuchen bediente, weder NO_3 noch NO_4 sich bilden und sollte nur Salpetersäure entstehen, indem sich NO_2 und $3\,HO_2$ in NO_5 und $3\,HO$ umsetzen. Nach meinem Dafürhalten lassen sich die vorhin erwähnten Oxidationswirkungen unserer sauren Flüssigkeit und die mit

ihnen zusammenfallende Entbindung von NO_2 genügend durch die (von mir schon vor Jahren gemachte) Annahme erklären, dass es eine Verbindung von $NO_2 + HO_2$ (Stickwasserstoffsuperoxid) gebe und eben diese es sei, welcher die besagte Flüssigkeit ihr ausgezeichnetes Oxidationsvermögen verdanke.

Da diese Verbindung die wesentlichsten Oxidationswirkungen des freien $\ominus$ hervorbringt, das Stickoxid aber für sich allein nicht zu oxidiren vermag, somit das oxidirende Vermögen in etwas Anderm, d. h. in HO_2 zu suchen ist, letzteres aber mittelst der bekannten Reagentien (Chromsäure u. s. w.) in der sauren Flüssigkeit sich nicht mehr nachweisen lässt, so müssen wir annehmen, dass durch die Vergesellschaftung von $HO + \oplus$ mit NO_2 das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ übergeführt werde und unsere Verbindung somit $NO_2 + HO\ominus$ sei, welche Annahme noch besonders durch die Thatsache unterstützt werden dürfte, dass $HO + \oplus$ als solches, auch bei Anwesenheit von NO_5 völlig gleichgültig gegen die Brenzgallussäure sich verhält, während auf dieselbe alle $\ominus$-haltigen Sauerstoffverbindungen oxidirend einwirken.

Ausser $NO_2 + HO_2$ enthält unsere Flüssigkeit aber auch noch Salpetersäure, deren Bildung aus folgenden Gründen leicht begreiflich ist. Wird in hinreichender Menge HO_2 zu besagter Flüssigkeit gefügt, so verliert sie die Fähigkeit, die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister zu bläuen, die Brenzgallussäure zu oxidiren u. s. w., d. h. verhält sich wie reine verdünnte Salpetersäure, woraus erhellt, dass unsere oxidirende Verbindung durch Aufnahme von Sauerstoff aus HO_2 zu NO_5 sich oxidirt. Es ist in dieser Beziehung noch zu bemerken, dass auch bei Anwesenheit einer hinreichenden, ja überflüssigen Menge von Wasserstoffsuperoxid besagte Oxidation nicht augenblicklich erfolgt, d. h. $NO_2 + HO\ominus$ und $HO + \oplus$ als solche einige

Zeit neben einander bestehen können, wie daraus abzunehmen, dass mit Hülfe von Chromsäurelösung und Jodkaliumkleister in dem Gemisch jene Verbindungen leicht sich nachweisen lassen: HO + ⊕ dadurch, dass reiner Aether, mit dem Gemisch und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, noch lasurblau sich färbt und NO_2 + HO⊖ dadurch, dass das Gemisch den Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläut oder die Brenzgallussäure bräunt.

Ich muss jedoch beifügen, dass unter den erwähnten Umständen die vollständige Oxidation des Stickwasserstoffsuperoxides zu Salpetersäure ziemlich rasch erfolgt.

Die aus NO_2 und wässrigem HO_2 erhaltene Flüssigkeit, abgeschlossen von O und aufbewahrt in der Kälte, behält zwar ihr eminentes oxidirendes Vermögen lange bei, es entbindet sich jedoch aus ihr NO_2, langsamer bei niedriger, rascher bei erhöhter Temperatur und wird nach Massgabe ihres Verlustes an NO_2 deren Oxidationsvermögen geschwächt, was beweist, dass das Stickwasserstoffsuperoxid in Salpetersäure und Stickoxid sich umsetzt.

Schüttelt man unsere Flüssigkeit mit verhältnissmässig grossen Mengen von O zusammen, so nimmt ihr oxidirendes Vermögen rasch ab, was selbstverständlich auf der unter diesen Umständen erfolgenden Umwandelung des Stickwasserstoffsuperoxides in Salpetersäure beruht; bis jedoch die letzten Spuren von $NO_2 + HO_2$ verschwunden sind, d. h. der Jodkaliumkleister von der Flüssigkeit nicht mehr gebläut wird u. s. w., vergehen Tage.

Eine Flüssigkeit, vollkommen gleich der beschriebenen. erhält man beim Vermischen der Untersalpstersäure mit Wasser, in welchem Verhältnisse diess auch geschehen mag, und schon vor Jahren habe ich gezeigt, dass je nach der Art der Vermischung beider Flüssigkeiten hiebei mehr oder weniger NO_2 entbunden werde.

Lässt man in möglichst kaltes Wasser langsam und Tropfenweise flüssiges NO_4 fallen, so findet so gut als gar keine Gasentwickelung statt, während bekanntlich NO_2 mit stürmischer Heftigkeit sich entbindet, falls man die Flüssigkeiten in umgekehrter Weise mischt. Wie und in welchem Verhältnisse man aber auch beide Substanzen zusammen bringen mag, immer erhält man ein Gemisch, welches ausser der Salpetersäure noch eine Stickstoffverbindung enthält, welche unter Entwickelung von NO_2 Jod aus dem Jodkalium abscheidet, das Kaliumeisencyanür in das rothe Cyanid überführt u. s. w. und die ich desshalb ebenfalls für $NO_2 + HO\ominus$ halte. Wird Untersalpetersäure, welche der oben angegebenen Gründe halber für mich $NO_2 + 2\ominus$ ist, mit Wasser in der Art gemischt, dass keine merkliche Entbindung von NO_2 stattfindet, so setzen sich nach meinem Dafürhalten $2\ NO_4$ und $2\ HO$ in $NO_5 + HO$ (für mich $NO_4 + HO_2$) und $NO_2 + HO_2$ um, während bei einer andern Mischungsweise verhältnissmässig mehr Salpetersäure, weniger Stickwasserstoffsuperoxid gebildet und desshalb mehr Stickoxid ausgeschieden wird.

Da das eine Sauerstoffaequivalent enthalten in dem an NO_2 gebundenen HO_2 chemisch wirksamer ($\ominus$) ist, alle übrigen Umstände und namentlich der Wassergehalt sonst gleich, als das entsprechende Sauerstoffaequivalent des mit NO_4 vergesellschafteten HO_2, so wirkt auch stark wasserhaltiges $NO_2 + HO_2$ auf eine Reihe von Substanzen oxidirend ein, gegen welche gleich verdünntes $NO_4 + HO_2$ (Salpetersäurehydrat) sich gleichgültig verhält und hieraus erklären sich die hauptsächlichsten Oxidationswirkungen unseres sauren Gemisches, was ich an einem einzigen Beispiel erläutern will. Es enthalte besagtes Gemisch bei noch so grossem Wassergehalt $NO_4 + HO_2$ und $NO_2 + HO_2$ und man bringe damit KJ in Berührung, so wird das Ganze

sofort in Kalinitrat, Wasser, Stickoxidgas und Jod sich umsetzen.

Meinen frühern Mittheilungen gemäss vermag der Aether dem Wasser das mit ihm vermischste Wasserstoffsuperoxid zu entziehen und können AeO und HO_2 als solche neben einander bestehen. Es für möglich haltend, dass der Aether in gleicher Weise auch $NO_2 + HO_2$ aus seiner wässrigen Lösung aufnehme, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, deren Ergebnisse, wie ich glaube, zu Gunsten meiner Vermuthung sprechen.

Wird das oben erwähnte stark mit Wasser verdünnte, aus NO_2 und HO_2 oder aus NO_4 und HO erhaltene saure Gemisch mit einigen Raumtheilen Aethers zusammengeschüttelt, so verliert es das Vermögen, die Guajaktinctur oder den Jodkaliumkleister zu bläuen, das gelbe Blutlaugensalz unter NO_2-Entbindung in das rothe Cyanid überzuführen u s. w., während der oben aufschwimmende Aether folgende Eigenschaften besitzt:

1. Sein Geruch ist von demjenigen des gewöhnlichen Aethers nicht zu unterscheiden und erinnert auch nicht entfernt an das so eigenthümlich riechende salpetrichtsaure Aethyloxid.
2. Er röthet nur schwach das Lakmuspapier, was von kleinen Mengen beigemischter Salpetersäure herrührt, welche durch Schütteln mit wenig Kalilösung sofort entfernt werden können.
3. Durch Chromsäurelösung wird er nicht gebläut.
4. Gegen reines Jodkalium verhält sich der vollkommen entsäuerte Aether gleichgültig, wie schon daraus erhellt, dass in ihm ein Krystall des genannten Salzes durchaus ungefärbt bleibt; fügt man aber rein verdünnte NO_5, SO_3, HCl u. s. w. zu, so findet beim Zusammenschütteln der Flüssigkeiten unter Entbindung von NO_2 und Bildung von Kalinitrat u. s. w.

eine Ausscheidung von Jod statt, welches vom vorhandenen Aether aufgenommen wird. Jodkaliumkleister wird desshalb durch den säurefreien Aether nicht im Mindesten, wohl aber augenblicklich beim Zufügen verdünnter SO_3 u. s. w. auf das Tiefste gebläut.

5. Der entsäuerte Aether wirkt nicht oxidirend auf das Kaliumeisencyanür ein, thut diess aber sofort bei Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure u. s. w., unter welchen Umständen das rothe Cyanid nebst Kalisulfat u. s. w. gebildet und NO_2 entbunden wird.
6. Der entsäuerte Aether nimmt die Brenzgallussäure unverändert in sich auf, damit eine farblose Lösung bildend; fügt man aber derselben verdünnte NO_5, SO_3 u. s. w. zu und schüttelt die Flüssigkeiten zusammen, so wird unter Entbindung von NO_2 die Brenzgallussäure sofort zu Huminsubstanzen oxidirt, welche sich in der sauren Flüssigkeit lösen und dieselbe rasch rothbraun färben.
7. Auf die Indigolösung wirkt unser Aether (etwas langsam) bleichend ein, wie daraus abzunehmen, dass mittelst Indigotinctur mässig stark gebläuete und in dem Dampfe des Aethers aufgehangene Papierstreifen im Laufe einiger Stunden vollkommen weiss werden.
8. Säurefreier Aether lässt die Guajaktinctur ungefärbt, beim Zufügen verdünnter SO_3 u. s. w. wird das Gemisch (vorübergehend) blau.
9. Beim Schütteln des entsäuerten Aethers mit gelösten Alkalien bilden sich Nitrite.
10. Von der Luft vollkommen abgeschlossen, bleibt der entsäuerte Aether unverändert; in Berührung mit reinem oder atmosphärischen O wird derselbe in

* Nach pag. 433 (Bogen 29 bis 33) haben die Seiten unrichtige Zahlen; es soll heissen 434 bis 512, statt 334 bis 412.

Folge der Bildung von Salpetersäure allmählig sauer. Von dieser Säuerung überzeugt man sich einfach so, dass man einige Tropfen des säurefreien Aethers in eine O-haltige Flasche fallen lässt und darin einen feuchten Streifen blauen Lakmuspapieres aufhängt, welcher unter diesen Umständen schon im Lauf einer halben Stunde lebhaft roth wird. Hiemit hängen nun folgende Wirkungen des besagten Aethers zusammen: Jodkaliumkleister mit dem Aether vermischt, bläut sich allmählig an der Luft; feuchtes Ozonpapier in den Dampf dieses Aethers eingeführt, wird nur allmählig, dagegen rasch blau, wenn es vorher mit verdünnter SO_3, NO_5 u. s. w. benetzt worden. Die farblose Lösung der Brenzgallussäure in dem entsäuerten Aether bräunt sich nach und nach an der Luft und ebenso ein mit wässriger Brenzgallussäure getränkter Papierstreifen in dem Lufthaltigen Dampfe des Aethers; rasch dagegen findet diese Färbung an Streifen statt, welche mit farbloser NO_5- oder SO_3-haltiger Brenzgallussäurelösung getränkt worden. Wie man leicht ersieht, werden die erwähnten, nur bei Luftzutritt erfolgenden Oxidationswirkungen unseres Aethers durch die Salpetersäure eingeleitet, welche unter diesen Umständen sich bildet.

11. Unser Aether ist der Destillation fähig, ohne dadurch merklich verändert zu werden, wie daraus hervorgeht, dass die Eigenschaften der destillirten und undestillirten Flüssigkeit vollkommen gleich sind.

Aus den mitgetheilten Thatsachen erhellt, dass in dem besagten Aether eine oxidirende Materie vorhanden ist, welche Stickstoff enthalten muss, weil sonst bei ihrer Einwirkung auf das Jodkalium u. s. w. (unter Mitwirkung von SO_3) kein NO_2 sich entbinden könnte und ist daraus des Weitern abzunehmen, dass diese Materie schon desshalb

nicht die Salpetersäure sei, weil Aether, der mit reiner verdünnter NO_5 auch noch so lange geschüttelt worden, die beschriebenen Oxidationswirkungen nicht hervorbringt.

Möglicherweise könnte besagte Materie salpetrichtsaures Aethyloxid sein, welches nach meinen Versuchen in der That auch alle die erwähnten Oxidationswirkungen unseres Aethers verursacht: Ausscheidung von Jod aus dem Jodkalium bei Anwesenheit verdünnter SO_3, NO_5 u. s. w. unter Entbindung von NO_2; Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe unter den gleichen Umständen u. s. w. Die Thatsache jedoch, dass unser Aether wie gewöhnlicher und erwähnter Massen nicht entfernt nach Salpeteräther riecht, auch meines Wissens das freie Aethyloxid mit keiner Säure unmittelbar zu einer zusammengesetzten Aetherart sich zu vereinigen vermag, lässt mich daran zweifeln, dass der in Rede stehende Aether seine oxidirenden Eigenschaften einem Gehalte von salpetrichtsaurem Aethyloxid verdanke und vermuthen, in demselben sei $NO_2 + HO_2$ blos gelöst enthalten.

Die Eigenschaft des Aethers, HO_2 und $NO_2 + HO_2$ aus ihren wässrigen Lösungen aufzunehmen, dürfte zusammenhängen mit dem wohl bekannten Vermögen des gleichen Aethers, Brom und Jod, Chromsäure und Eisenchlorid dem Wasser zu entziehen, ohne dass er mit diesen Materien eigentlich chemische Verbindungen einginge. Desshalb bin ich auch geneigt anzunehmen, dass weder HO_2 noch $NO_2 + HO_2$ an den Aether chemisch gebunden, sondern nur in Letzterem gelöst sei. Aus der Richtigkeit dieser Annahme würde freilich folgen, dass $NO_2 + HO_2$ keine saure Materie sei, insofern die Lösung dieser Verbindung in Aether weder sauer schmeckt noch das feuchte Lakmuspapier röthet. Natürlich kann nur eine genaue Analyse des fraglichen Aethers entscheiden, was derselbe eigentlich sei und welche Sauerstoffverbindung er noch neben dem Aethyloxid enthalte.

Es sei mir gestattet, an die voranstehende Mittheilung noch einige allgemeine Bemerkungen über die Oxidationsstufen des Stickstoffes zu knüpfen, welche sicherlich zu den wichtigsten der bis jetzt bekannt gewordenen Sauerstoffverbindungen gehören, wesshalb sie auch seit ihrer Entdeckung Gegenstand der Untersuchung der ausgezeichnetsten Chemiker gewesen sind und in der neueren Geschichte der Wissenschaft eine bedeutungsvolle Rolle gespielt haben. Trotz dieses Umstandes aber sind wir, fürchte ich, doch noch weit davon entfernt, besagte Verbindungen genau zu kennen, namentlich in Bezug auf die Zustände, in welchen der Sauerstoff darin enthalten ist, wie überhaupt in dieser Hinsicht die sämmtlichen Sauerstoffverbindungen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen sind. Denn offenbar genügt es heute nicht mehr, nur die stöchiometrischen Verhältnisse zu kennen, nach welchen ihre Bestandtheile verbunden sind oder den Zusammensetzungstypus zu bestimmen, welchem sie etwa entsprechen möchten; es sollten uns auch die Zustände bekannt sein, in welchen darin ihre Grundbestandtheile existiren.

So lange man noch nichts von der Fähigkeit der Elementarstoffe wusste, verschiedene (allotrope) Zustände anzunehmen, konnte von Untersuchungen dieser Art auch keine Rede sein und wenn ich mich nicht irre, war es Berzelius, welcher zuerst die Ansicht aussprach, dass ein der Allotropie fähiger Körper seine eigenthümlichen Zustände auch in Verbindungen übertragen könne.

Bis jetzt hat man diesem Gedanken nicht die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt; denn man darf wohl sagen, dass, wenige Ausnahmen abgerechnet, noch so gut als keine Untersuchungen auf diesem Forschungsgebiet angestellt worden sind, obwohl an der Allotropie selbst jetzt Niemand mehr zu zweifeln scheint.

Wie dunkel aber auch dermalen dieser Gegenstand

noch für uns ist, so wissen wir mit Sicherheit doch so viel, dass das gleiche Element, je nachdem es so oder anders, mit dieser oder jener Materie vergesellschaftet ist, seiner chemischen Wirksamkeit nach sehr verschiedenartig sich verhält. Ebenso ist es eine wohlbekannte Thatsache, dass verschiedene Antheile des gleichen, in einer Verbindung enthaltenen Elementes in chemischer Hinsicht sehr ungleichartig wirken und es wäre wohl möglich, dass der nächste Grund dieser Ungleichheit in der Verschiedenheit der allotropen Zustände eines solchen Elementes läge.

Eine derartige Verschiedenheit des chemischen Verhaltens zeigt namentlich der gebundene Sauerstoff und die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand haben mich zu der Annahme geführt, dass dieses Element in drei wesentlich von einander verschiedenen Zuständen mit andern Stoffen verbunden sein könne: als O, ⊕ und ⊖ und zwar so, dass gewisse Sauerstoffverbindungen nur O, andere nur ⊖ oder auch ⊕, noch andere zugleich O und ⊕ oder O und ⊖, ja in einigen Fällen selbst O, ⊕ und ⊖ enthalten.

Nach meinem Ermessen darf nur diejenige Verbindung, deren ganzer Sauerstoffgehalt in chemischer Hinsicht durchaus gleichartig sich verhält, als ursprüngliche Oxidationsstufe gelten, welches auch der Zustand des in ihr enthaltenen Sauerstoffes sein mag.

HO, BaO, MnO, PbO u. s. w. wären demnach als primitive Oxidationsstufen des Wasserstoffes, Bariums u. s. w. zu betrachten, dagegen HO_2, BaO_2, MnO_2, PbO_2 u. s. w. als sekundäre, nämlich als HO + ⊕, BaO + ⊕, MnO + ⊖, PbO + ⊖ u. s. w. anzusehen. Von diesem Gesichtspuncte aus die Verbindungen des Stickstoffes mit dem Sauerstoffe betrachtet, würde es nur zwei ursprüngliche Oxidationsstufen jenes Elementes geben: NO, NO_2 und wären NO_3, NO_4 und NO_5 als sekundäre anzusehen.

Das Stickoxidul und Stickoxid enthalten ihren Sauerstoff im unthätigen oder O-Zustand, wie daraus zu schliessen, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur weder wie ⊕ noch ⊖ wirken. Da die Hälfte des Sauerstoffgehaltes der Untersalpetersäure in einer grossen Anzahl von Fällen wie ⊖ sich verhält, so ist, wie bereits erwähnt, für mich diese Verbindung $NO_2 + 2$ ⊖ und somit eine sekundäre Oxidationsstufe des Stickstoffes. Was die salpetrichte Säure betrifft, so kann man sie ebenso gut für $2\,NO_2 + 2$ ⊖ (oder wenn man lieber will für $NO_4 + NO_2$) als für NO_3 ansehen und in der That spricht auch die Bildungs- und Zersetzungsweise dieser Verbindung mehr für erstere als letztere Annahme.

Noch weniger als NO_3 und NO_4 kann die wasserfreie Salpetersäure als primitive Oxidationsstufe des Stickstoffes in meinem Sinne gelten; denn wohl bekannt ist, dass sie schon bei mässiger Erhitzung in NO_4 und O zerfällt, woraus allein schon erhellt, dass ein Sauerstoffäquivalent dieser Säure in einem Zustande sich befindet verschieden von demjenigen der übrigen vier Aequivalente.

Da ich annehme, dass $NO_4 = NO_2 + 2$ ⊖ sei und aus früher angegebenen Gründen das Bestehen von Verbindungen für höchst wahrscheinlich halte, in welchen gleichzeitig O, ⊕ und ⊖ vorhanden ist, so bin ich geneigt zu vermuthen, dass wir in der Salpetersäure eine derartige Verbindung haben: Die wasserfreie Säure somit ($NO_2 + 2$ ⊖) + ⊕ und ihr Monohydrat ($NO_2 + 2$ ⊖) + HO⊕ oder untersalpetersaures Wasserstoffsuperoxid sei, welches bekanntlich aus NO_4 und HO_2 ebenso gut als aus NO_5 und HO sich bilden lässt.

Von einer andern Betrachtungsweise geleitet, hat auch Herr Städeler neulich die Ansicht ausgesprochen, dass es nur drei Oxidationsstufen des Stickstoffes gebe: NO, NO_2

und NO_4 und NO_3 und NO_5 nicht länger für solche zu halten seien.

Schon vor Jahren suchte ich die gleiche Ansicht geltend zu machen (man sehe Poggendorff's Annalen, Band LXVII, 1846); es liessen jedoch die damals herrschenden theoretischen Lehren nicht hoffen, dass dieselbe von den Chemikern beachtet werde; galten doch noch zu jener Zeit die Nitrite und Nitrate als die unumstösslichsten Beweise für das Bestehen von NO_3 und NO_5 als ursprünglichen Oxidationsstufen des Stickstoffgases und sah man NO_4 als eine Verbindung von NO_3 und NO_5 an. Seither ist diess freilich anders geworden: lang festgehaltene und von den höchsten Autoritäten der Wissenschaft ausgegangene Vorstellungen über die Zusammensetzungsweise der Elemente sind nun bei Seite geschoben und Lehren, die vor Kurzem noch allgemeine Geltung hatten, werden jetzt in das Gebiet der Irrthümer verwiesen.

So gibt es in Folge dieser Wandelung der Ansichten heute auch keine Nitrite und Nitrate im frühern Sinne des Wortes mehr und sind nun diese Verbindungen zu Wasser geworden.

Wenn aber jetzt eine grosse Zahl von Chemikern dafür hält, es fromme der Wissenschaft, anscheinend ungleichartigste Dinge für chemisch gleichwerthige zu setzen und anzunehmen, dass z. B. die wasserfreie Salpetersäure, ihr Monohydrat, die Nitrite und Nitrate, der Weingeist und Aether und noch hundert andere von einander toto coelo verschiedenen Verbindungen nach dem Vorbilde des Wassers chemisch aufgebaut seien, so möchte es wohl auch mir vergönnt sein, eine Ansicht über die Sauerstoff-Verbindungen im Allgemeinen und die Oxidationsstufen des Stickstoffes im Besondern von dem Standpuncte aus mir zu bilden, auf welchen die Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen über den Sauerstoff mich gestellt haben;

Ergebnisse, von denen ich glaube, dass sie nicht unbeachtet bleiben dürfen, wenn es sich um eine genauere Kenntniss der besagten Materien und die Aufstellung ihrer rationellen Zusammensetzungsformeln handelt.

Ich bin jedoch weit entfernt zu glauben, dass unsere Kenntnisse bereits so weit gediehen seien, um die bezeichneten Aufgaben schon jetzt genügend lösen zu können und fürchte desshalb, dass auch die heutigen Vorstellungen über die Zusammensetzungs- und Existenzweise der Elemente in chemischen Verbindungen das Schicksal ihrer unmittelbaren Vorgängerinnen theilen und über kurz oder lang andern Anschauungsarten Raum gemacht haben werden. In Betracht der Jugendlichkeit der Chemie als Wissenschaft und der Schwierigkeit ihrer Probleme hat man sich aber über diesen raschen Wechsel der Ansichten nicht zu wundern; beurkundet derselbe doch augenfälligst das Bewusstsein der grossen Lückenhaftigkeit unseres theoretischen chemischen Wissens und ist eben dieses Bewusstsein kräftigster Sporn zur Forschung, erste Bedingung des Fortschrittes.

Ueber die Bereitung des Wasserstoffsuperoxides aus Bariumsuperoxid und Fluorsiliciumwasserstoffsäure.

Zum Behufe meiner Untersuchungen über die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes habe ich mir in neuester Zeit häufig aus Bariumsuperoxid und Fluorsiliciumwasserstoffsäure HO_2 bereitet und dabei Gelegenheit gehabt einige Beobachtungen zu machen, welche mir neu waren und die ich auch nirgends angegeben finde.

Reibt man ein Gramm Bariumsuperoxides erst mit

einigen Grammen Wassers und dann mit so viel Fluorsiliciumwasserstoffsäure zusammen, dass die Flüssigkeit das Lakmuspapier nicht mehr röthet, so wird das vom Fluorkieselbarium abfiltrirte verdünnte Wasserstoffsuperoxid durch Schwefelsäure noch merklich stark getrübt in Folge des sich ausscheidenden schwefelsauren Barytes. Wascht man den auf dem Filter bleibenden Rückstand mit Wasser aus, so bläut die ablaufende Flüssigkeit den Jodkaliumkleister bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung selbst dann noch auf das Allertiefste, wenn zu diesen Waschungen verhältnissmässig sehr grosse Wassermengen angewendet worden sind. Ich habe nach einander den aus einem Gramm Bariumsuperoxides enthaltenen Rückstand zehn Male, je auf einmal mit hundert Grammen Wassers ausgewaschen und noch färbte das zehnte Deciliter Wassers den Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenoxidulsalzlösung ziemlich stark blau. Setzt man das Auswaschen so lange fort, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf Wasserstoffsuperoxid reagirt, so ist bei weitem der grössere Theil des Rückstandes verschwunden, was sich leicht begreift, da das Fluorkieselbarium in Wasser etwas löslich ist.

Hieraus erhellt, dass HO_2 so innig an Fluorkieselbarium haftet, dass mit Hülfe des Wassers beide Verbindungen kaum vollständig von einander getrennt werden können, welcher Umstand, wie man leicht einsieht, einen beträchtlichen Verlust von HO_2 nach sich ziehen muss. Da überdiess das aus BaO_2 mittelst Fluorsiliciumwasserstoffsäure bereitete Wasserstoffsuperoxid ziemlich stark durch Fluorkieselbarium verunreinigt ist, so kann diese Darstellungsweise von HO_2 nicht angewendet werden, wenn es sich um die Gewinnung reinen Wasserstoffsuperoxides handelt, und muss man sich zu diesem Behufe des Thenard'schen Verfahrens bedienen, wie umständlich dasselbe auch sein mag.

Obwohl, wie diess in meinem neulichen Aufsatze über die Reagentien auf Wasserstoffsuperoxid erwähnt worden, die Chromsäurelösung nicht so empfindlich ist als Jodkaliumkleister mit Eisenvitriollösung u. s. w., so färbt dieselbe doch das Auswaschwasser des oben erwähnten Rückstandes noch lange blau, falls es mit ein wenig HCl angesäuert ist, was die Anwesenheit von noch merklichen Mengen Wasserstoffsuperoxides anzeigt.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass der sich selbst überlassene, bei der Bereitung von HO_2 aus BaO_2 und Fluorsiliciumwasserstoffsäure erhaltene Rückstand, selbst nachdem er vorher mit verhältnissmässig viel Wasser ausgewaschen worden, bald sich aufbläht und Blasen wirft, welche von dem Sauerstoffe des noch am Fluorkieselbarium haftenden HO_2 herrührt, welches durch das dem BaO_2 in der Regel beigemengte Eisen- und Manganoxid zersetzt wird.

ANATOMIE.

Ueber die Thymusdrüse.

Von Prof. W. His.

Die Anatomie kennt eine Anzahl theils grösserer, theils kleinerer drüsiger Organe, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie nicht wie die gewöhnlichen Absonderungswerkzeuge, etwa wie Leber, Nieren oder Speicheldrüsen einen nachweisbaren Ausführungsgang besitzen.

Von Alters her dachte man sich, es komme das Secret dieser, mit den eigentlichen Drüsen so manche Uebereinstimmung zeigenden Organe unmittelbar dem Blut zu Gute und nannte sie daher Blutgefässdrüsen. Zu den Blutgefässdrüsen rechnet man Schilddrüse, Thymus, Milz, Nebennieren und Hirnanhang. Von diesen fünf Organen verhalten sich Schilddrüse, Nebennieren und Hirnanhang ein jedes appart, dagegen zeigen Milz und Thymus unter einander sowohl, als mit den Lymphdrüsen eine gewisse Uebereinstimmung, wenn auch keine völlige Gleichheit des Baues. Alle die Theile enthalten in ihrem Innern grosse Mengen von körperlichen Elementen, die sich zum Verwechseln ähnlich sehen; es sind diess rundliche Kerne von einer äusserst zarten Zellmembran umgeben, meist nicht mehr als $^3/_{1000}$'''

im Durchmesser messend; neben ihnen finden sich immer einzelne grössere Zellen mit zwei und mehr Kernen. Aehnliche Körperchen findet man auch im Inhalt der Lymphgefässe und bezeichnet sie hier als Lymphkörperchen; man weiss, dass die Lymphkörperchen ins Blut geführt und in einer noch nicht genau bekannten Weise in rothe Blutkörperchen verwandelt werden.

Wegen der Uebereinstimmung der mikroscopischen Elemente der drei Arten von Drüsen, sowohl als der Lymphe, hat schon im vorigen Jahrhundert ein trefflicher englischer Forscher Hewson die Vermuthung ausgesprochen, es seien die drei Arten von Drüsen als Bildungsstätten von Lymphkörperchen, resp. von Blutkörperchen zu betrachten; er stüzte seine Vermuthung durch Thatsachen, die auch noch beim gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft volle Beachtung verdienen. Gleichwohl haben seine Argumente niemals die gehörige Geltung gefunden, blos hinsichtlich der Lymphdrüsen ist man in neuern Zeiten zur bestimmten Ueberzeugung gekommen, dass sie Lymphkörperchen bilden, weil man an manchen Körperstellen zu beobachten vermochte, dass die ausführenden Lymphgefässe viel reicher an Zellen sind, als die einführenden. Ueber die eigentliche Rolle der Milz ist man noch bis zur gegenwärtigen Stunde im Unklaren und auch hinsichtlich des Thymus begnügte man sich bis dahin mit meistentheils sehr vagen Vorstellungen, indem man der Ansicht zuneigte, sie sei ein blos chemisch wirksames Organ. Ich habe mich nun in neuerer Zeit viel mit dem Studium der blutbildenden Drüsen, insbesondere mit dem der Thymus abgegeben und ich glaube, die alte Hewson'sche Ansicht, dass dies zuletzt genannte Organ Blutkörperchen bilde, mit voller Bestimmtheit beweisen und in ihre Rechte einsetzen zu können. Bevor ich jedoch diesen physiologischen Beweis führe, sollen die anatomischen Verhältnisse der Thymus genauer besprochen wer-

den. Ich gehe dabei vorzugsweise von den Verhältnissen aus, wie sie sich beim Kalb finden.

Es stellt die Thymus ein Organ von gelb oder grauröthlicher Farbe dar und von exquisit lappigem Bau, das in seinem Aussehen etwa an eine Speicheldrüse erinnert. In der Regel besteht sie aus zwei länglichen Streifen, die entweder ihrer ganzen Länge nach oder doch in ihrem untern Theil durch Bindegewebe mit einander verbunden sind; jeder von diesen zwei Hauptlappen besitzt seine eigenen Blutgefässe. Beim Menschen liegt die Thymus ganz im vordern Mediastinalraum, über dem Herzbeutel und vor den grossen vom Herzen ausgehenden Blutgefässen. Diese Lage behält das Hauptstück der Thymus überall bei, indess finden sich nicht selten zwei an den Hals und bis zur Schilddrüse hinaufreichende lange Fortsätze, die bei manchen Thieren, z. B. beim Schwein und bei den Wiederkauern ganz vorzüglich entwickelt sind. (Man vergleiche z. B. die vortrefflichen Abbildungen von J. Simon und A. Cooper.) Die zwei Hauptlappen der Thymusdrüse bestehen nun ihrerseits aus einer grossen Zahl von Unterabtheilungen, die selbst wieder abgetheilt sein können, so dass man Läppchen erster, zweiter und dritter Ordnung unterscheiden kann.

Jedes Läppchen entspricht einem bestimmten Gefässbezirk, entfernt man das lockere Bindegewebe, das sie von aussen her eines mit dem andern verbindet, so findet man, dass sie in der Tiefe alle mit einem centralen Strang zusammenhängen, der jede der beiden Drüsenhälften in spiralig gewundenem Verlauf durchzieht. Dieser Strang besteht in erster Linie aus den stärkeru Blutgefässen den Arterien und Venen, so wie aus Lymphgefässen und aus einem eigenthümlichen gleich näher zu beschreibenden Gang, dem Centralkanal. Die einzelnen Läppchen sitzen diesem Centralstrang wie die Beeren am Stiel einer Traube mittelst

kleinerer Stränge oder Stiele auf, die aus denselben Bestandtheilen zusammengesetzt sind, wie der Hauptstrang.

Die kleinern Läppchen der Thymus bestehen ein jedes aus einer gewissen Zahl von rundlichen oder polyedrisch abgeflachten Abtheilungen von $1/2$ bis höchstens 1''' Durchmesser, den sogenannten Drüsenkörnern oder Acinis. Diese Acini sind von aussen her auch nur durch lockeres Zellgewebe mit einander verbunden, es gelingt daher mit einiger Geduld eines vom andern in einer gewissen Ausdehnung loszulösen, allein nie kann man, ohne künstliche Trennungen zu machen, einen einzelnen Acinus vollständig von seiner Umgebung frei machen, sondern es hängt in der Tiefe ein jeder mit einem oder mehreren seiner Nachbarn zusammen; es bilden sich jedoch kleinere Acinusgruppen von verschiedener Grösse und Form, deren jeweilen immer eine Anzahl zusammentritt, um ein kleinstes Läppchen zu bilden. Die Thymusacini nun bestehen aus einer eigenthümlich constituirten dicken Kapsel, die einen innern Hohlraum umschliesst. Da wo die Acini sich aneinander anlegen, um mit einander zu verschmelzen, findet auch eine Communication der Höhlen statt, wie man dies auf senkrechten und auf Querschnitten von erhärteten Thymusläppchen vortrefflich sieht. Macht man z. B. mehrere auf einander folgende Parallelschnitte zur Oberfläche, so sieht man auf der ersten Schnittfläche noch die isolirten, mit besondern Höhlen versehenen Acini, während auf der zweiten und dritten Schnittfläche ein Verschmelzen sowohl einzelner Acini, als auch ihrer Höhlen zu beobachten ist. Alle einfachen und zusammengesetzten Höhlungen der Acini hängen dadurch unter einander zusammen, dass sie in einen im Centralstrang verlaufenden feinern Gang den sogenannten Centralkanal einmünden. Dieser Centralkanal ist an und für sich ein sonderbares Gebilde, er hat aber das noch viel sonderbarere Schicksal, dass während einzelne Ana-

tomen seine Existenz geläugnet haben, andere ihm eine übermässig grosse Ausdehnung zugesprochen haben. So hat der berühmte englische Anatom und Chirurg Astley Cooper mittelst Injection in der Thymus ein weites Höhlensystem dargestellt und auch abgebildet, das er für das System des Centralkanals hielt. Allein die von ihm dargestellten Räume sind nur künstlich erweiterte Bindegewebsräume, die mit dem eigentlichen Centralkanal Nichts zu thun haben. Will man diesen sehen, so muss man mittelst Scheere und Pincette eine Reihe von Thymusläppchen von einander loszupräpariren suchen, man beobachtet alsdann, dass nach vollständiger Entfernung des verbindenden Zellgewebes die Läppchen nicht nur durch Blutgefässe, sondern durch einen feinen röhrigen Gang zusammenhängen, der nur dadurch verdickt erscheinen kann, dass er selbst wiederum mit diesen Körnern besetzt; da wo diess nicht der Fall ist, misst er kaum $1/3'''$ Durchmesser (Kalb). Bei stärkerer Vergrösserung sieht man, dass er aus einer einfachen zarten bindegewebigen Hülle besteht und in seinem Innern eine Flüssigkeit enthält, in der Lymphkörperchen suspendirt sind. Das Verhältniss der Acinushöhlen zum Centralkanal ist das, dass sie entweder direckt oder durch Vermittlung eines Zwischenganges in denselben einmünden.

Wir haben nun den feinern Bau der Acini zu betrachten; wie wir sehen, haben wir an jedem die dicke Kapsel und die innere Höhle zu unterscheiden. Die Kapsel wird gebildet durch ein Gerüst von feinen Blutgefässchen von durchweg capillarem Charakter, an die sich ein sehr zartes, dabei aber auch sehr dichtes Netzwerk von verzweigten Zellen anschliesst, die Zwischenräume des Netzwerks sind von einer albuminhaltigen Flüssigkeit und von Lymphkörperchen eingenommen.

Im innern Hohlraum fehlt das Gerüst von Gefässen und

verzweigten Zellen, dagegen haben wir dort gleichfalls die sehr Lymphkörperchen-reiche albuminöse Flüssigkeit.

Das genauere Verhalten der Gefässe ist folgendes: die verschiedenen Läppchen erhalten aus den im Centralstrang verlaufenden stärkern Stämmen je einen Arterien- und Venenzweig; diese zerfallen bei ihrem Eintritt in das Läppchen in eine Anzahl von Aesten, die im interacinösen Bindegewebe sich ausbreiten und die Acini allerseits umspinnen. Von diesen Stämmchen gehen eine grosse Zahl von Zweigen aus, die die Acinuswandungen durchbohren und nun theils radial verlaufend, theils auch durch quere Anastomosen sich verbindend nach der Mitte hingehen; bevor sie diese erreichen, an der Wand nämlich des innern Hohlraumes, münden sie in der Regel ein in hier vorhandene grössere Ringgefässe, die nun als Venenwurzeln zu betrachten sind.

Zwischen den Blutgefässen spannt sich ein Netz verzweigter Zellen aus. Die Zellen, die dasselbe bilden, sind mit ovalen oder rundlichen Kernen versehen, sie besitzen einen sehr schwach entwickelten Zellkörper und die Ausläufer haben eine Dicke von meist nicht mehr als $^{2-3}/_{10000}'''$. Aehnliche Netze wie sie in der Thymus sich finden, finden sich auch in den Lymphdrüsen, sowie überhaupt in allen verwandten Organen.

Der eigentliche Inhalt der Acini nun, d. h. die Flüssigkeit, die die Räume dieses Gefäss- und Zellengerüstes sowohl als den innern Hohlraum ausfüllt, ist wie erwähnt sehr reich an körperlichen Bestandtheilen. Es sind diess grösstentheils ausserordentlich zarte runde Zellen mit eng anliegender durch Wasser leicht zerstörbarer Membran und einem verhältnissmässig grossen runden Kern. Neben diesem finden sich auch grössere, etwas resistentere runde Zellen mit zwei bis sechs Kernen und darüber. Diese mehrkernigen Formen sind unzweifelhaft die Mutterformen

der kleinen einkernigen. Diese gehen aus jenen durch Theilung oder endogene Bildung hervor.

Wie nun oben bemerkt wurde, so war es Hewson's Ansicht, diese kleinen runden Körperchen, die er zuerst entdeckt hat, würden durch die Lymphgefässe aufgenommen, ins Blut geführt und hier in rothe Blutkörperchen (oder wie er meinte in die Kerne der rothen Blutkörperchen) verwandelt. Wenn diese Hewson'sche Ansicht späterhin ganz hat verdrängt werden können, durch die Auffassungen, die der Thymus einen rein chemischen Einfluss auf die Blutbildung zuschrieben, so war diess nur dadurch möglich, dass man das Studium der Lymphgefässe der Thymus zu sehr vernachlässigt hat. Hewson selbst machte die Lymphgefässe der Thymus dadurch sichtbar, dass er bei grössern Thieren, Hunden und Kälbern, das ganze Organ unterband; in den strotzend sich anfüllenden Lymphgefässen, die in jedem Theil des Organes sichtbar wurden, vermochte er dieselben Körperchen, die er im Thymusparenchym selbst gefunden hatte, in grossen Mengen nachzuweisen, woraus der Schluss von selbst sich ergab.

Seit Hudson scheint nun überhaupt gar Niemand mehr die innern Lymphgefässe der Thymus gekannt zu haben, man kannte blos die stärker austretenden Stämme, die auf der Rückseite des Organes sich sammeln und die nach dem Durchtritt durch eine Reihe von Drüsen in die V. innominata einmünden. Gleichwohl hätte man schon an diesen Lymphgefässen den Nachweis führen können, dass sie die Ausführungsgänge für das Thymussecret seien; denn wenn man ein aus der Thymus direct austretendes Gefässchen beiderseits unterbindet und es unter das Microscop bringt, so findet man es sehr reich an Körperchen; da diese Körperchen nicht aus dem Bindegewebe zwisc[illegible] d[illegible] Acinis stammen können und da sie in je[illegible] Hi[illegible] t den Inhaltskörperchen der Acinis [illegible]

kaum ein anderer Schluss möglich sein, als der, dass sie aus den Acinis herkommen. Es gelingt nun aber auch die innern Lymphgefässe der Thymus genauer zu verfolgen, wenn man sie injicirt. Spritzt man eine feine Injectionsmasse, z. B. Leim mit chromsaurem Blei versetzt durch die Arterien mit einer gewissen Gewalt ein, so reissen zunächst die Gefässe in der nächsten Umgebung der Centralhöhle der Acini und diese erfüllt sich mit Masse; von der Oberfläche gesehen erscheint eine so injicirte Drüse mit kleinen stecknadelkopfgrossen Fleken übersäet, deren je einer dem Mittelpunkt eines Acinus entspricht. Bei solchen forcirt injicirten Präparaten findet man aber auch die Lymphgefässe im Innern der Drüse aufs Schönste gefüllt. In erster Linie sieht man, dass im Centralstrang die Blutgefässe durchweg von zwei oder noch mehr Lymphgefässstämmchen begleitet sind, in diese mittlern Stämmchen münden Zweige ein, die jeweilen von den einzelnen Läppchen kommen. Jedes aus einem Läppchen austretende Lymphgefäss aber bildet sich aus einer Anzahl von Zweigen, die aus den Zwischenräumen zwischen den Acinis herkommen. Am schwierigsten ist das Verhältniss der Lymphgefässe zu den Acinis feststellen. An passenden Präparaten lässt sich beobachten, dass die Lymphgefässe zwischen den Acinis grossentheils ihre Klappen sowohl als ihre Muskeln verloren haben, dass sie somit Nichts darstellen als weite bindegewebige Schläuche, die den äussern Acinuswandungen meist sehr innig anliegend. Wie ich nun beobachtet zu haben glaube, laufen von dem Centralraum der Acini aus häutige Röhren nach diesen Lymphgefässen hin, die somit den Inhalt des erstern nach dem letztern hinleiten. Indess gestehe ich offen, dass ich die Beobachtung über diesen Punkt nicht mit derjenigen Sicherheit anzustellen vermochte, die wünschenswerth wäre, da die Verwechselung mit Blutgefässen hier ausserordentlich nahe liegt.

Sieht man indess mit Lymphkörperchen gefüllte Röhren vom Centrum der Acini nach der Peripherie hinlaufen, so können diese wie ich glaube kaum etwas anderes sein, als die besagten Wurzeln der Lymphgefässe.

Um also kurz meine Ansicht über die Thätigkeit der Thymus zu recapituliren, so ist diese folgende: In der dicken Kapsel der Acini wird aus den hier vorhandenen Gefässen fortwährend Flüssigkeit unter einem gewissen Druck abgesondert, die hier befindlichen runden Zellen unter sehr günstigen Ernährungsbedingungen stehend erleiden eine fortwährende Vermehrung durch Theilung oder endogene Proliferation und es werde nun Flüssigkeit sowohl als gebildete Zellen nach dem Centralraum der Acini hingeschoben, um hier von den Wurzeln der Lymphgefässe aufgenommen und weiterhin ins Blutgefässsystem eingeführt zu werden. Der Druck, unter dem die Secretion in den Acinis geschieht, ist bestimmend für die Schnelligkeit des Abflusses durch die Lymphgefässe.

Die Thymus ist bei allen Wirbelthieren nachgewiesen, allein sie findet sich blos in der frühesten Jugend gehörig entwickelt. Bei Menschen erreicht sie ihre relative und absolut grösste Entwicklung ungefähr im zweiten Lebensjahr, von da an wächst sie nicht mehr, sondern hält sich bei ungefähr gleichem Gewicht bis ins achte oder zehnte Jahr und nimmt nun mehr und mehr ab, bis sie beim Erwachsenen vollständig schwindet. Der Schwund wird eingeleitet durch eine Fettentwicklung in interacinösen Bindegeweben und gleichzeitige Atrophie der Acinis selbst. Dieses eigenthümliche Verhalten, dass das Organ seine grösste Mächtigkeit im frühen Kindesalter erreicht und beim Erwachsenen schwindet, hat die frühern Forscher viel beschäftigt, allein auch hier hat offenbar [illegible] wson das Richtige getroffen, wenn er sagt, es sei das Org[illegible] ndesalter so sehr entwickelt, weil hier [illegible] an Blutkör-

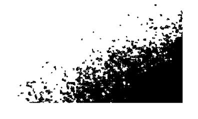
perchen ein viel grösseres sei als später; wie wir aus anderweitigen Forschungen wissen, ist der proportionale Stoffumsatz des kindlichen Organismus nahezu noch einmal so gross als der des Erwachsenen und dem entspricht gewiss auch ein gesteigerter Verbrauch an Blutkörperchen. Dass übrigens auch in der Kindheit die Thymus nicht zu den absolut nothwendigen Organen gehört, hat Dr. Friedleben in Frankfurt dargethan, indem es ihm gelungen ist, jungen Hunden dieselbe auszuschneiden. Das Leben solcher Thiere ward, wenn gewisse nothwendige Präcautionen gewahrt waren, in keiner Weise gestört, das Wachsthum soll sogar wie Friedleben angiebt ein abnorm grosses gewesen sein. Friedleben untersuchte das Blut solcher Thymusloser Thiere und fand es ärmer an Blutkörperchen, daher wasserreicher als das Blut gleichaltriger Normalthiere, dagegen war das Serum und somit auch die Blutkörperchen bei ihnen concentrirter. Dass auch die Milz ausgeschnitten werden kann, ohne Schaden für das Wohlbefinden des operirten Thieres ist längst bekannt; es zeigt diess natürlich nicht, dass Milz und Thymus überflüssige Organe sind, sondern vielmehr, dass der Körper gewisse uns allerdings zur Zeit unbekannte Compensationseinrichtungen besitzt, vermöge deren es ihm möglich wird die ausfallende Thätigkeit eines oder des andern dieser Organe so zu balanciren, dass der Ausfall unschädlich wird. Ein Hund, dem Thymus und Milz ausgeschnitten worden waren, ging in Friedlebens Versuchen nach 3½ Monaten an Erschöpfung zu Grunde. Hier war also der Körper nicht mehr im Stand den Wegfall von zwei grossen blutbildenden Organen auszuhalten, er erlag der Deteriorirung des gesammten Stoffwechsels.

PHYSIK.

Ueber die Bestimmung der Zähigkeit einer Flüssigkeit durch den Ausfluss aus Röhren.

Von Dr. Ed. Hagenbach.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Fortschritte der neuen Physik hauptsächlich bedingt sind durch die genauere Kenntniss aller der Thatsachen, die einen Schluss zu ziehen gestatten auf die moleculare Constitution der Materie; hieher gehören vor allem die *Cohärenzerscheinungen.* Wir können dieselben in zwei Gruppen bringen. Die erste Gruppe enthält die *statischen Cohärenzerscheinungen*, das heisst die, welche sich beim ruhenden Zustande der einzelnen Theilchen zeigen; die zweite hingegen die *dynamischen,* das heisst die, welche beim Verschieben der einzelnen Theilchen über einander auftreten. Was die flüssigen Körper betrifft, so gehören Festigkeit, Elasticität und Capillarität zu der ersten Gruppe; der zweiten aber gehört die *Zähigkeit* oder *Klebrigkeit* an, d. h. die Kraft, die nöthig ist, um eine Fl sigkeitsschicht mit einer gewissen Geschwindigkeit an r anliegenden vorbeizuschieben. Die Untersuchung d Grösse ist der Gegenstand der vorliegenden



Es fragt sich nun, welches die beste Methode sei, diese Zähigkeit zu bestimmen. Es sind hauptsächlich drei dazu angewendet worden:

1) Schwingungen von Platten in der Flüssigkeit,

2) Schwingungen der Flüssigkeit in U-förmigen Röhren,

3) Ausfluss durch Röhren.

Die schönen Versuche von Hrn. Magnus gestatten wohl manchen Schluss auf die Cohäsion der Flüssigkeiten; einer numerischen Berechnung der Zähigkeit können sie aber wohl kaum als Grundlage dienen, da die Rechnungen zu complicirt würden.

Die erste Methode wurde von Coulomb angewendet; er beobachtete die Abnahme der Schwingungen eines in die Flüssigkeit eingetauchten und an einem dünnen Drahte aufgehängten Körpers und berechnete daraus die Abhängigkeit des Widerstandes von der Geschwindigkeit. Für eine in sich schwingende Scheibe fand er den Widerstand der Geschwindigkeit proportional, besonders wenn die Geschwindigkeit nicht sehr bedeutend war; bei den Schwingungen eines Cylinders hingegen, dessen Axe senkrecht auf der Drehungsaxe stand, so dass der Cylinder einen Theil des Wassers vor sich wegtreiben musste, wurde der Widerstand durch zwei Glieder ausgedrückt, von welchen das eine die erste, das andere die zweite Potenz der Geschwindigkeit enthielt.

Später sind von Hrn. Moritz nach derselben Methode noch einige Versuche angestellt worden, hauptsächlich um den Einfluss der Temperatur zu bestimmen.

Es ist keine Frage, dass bei diesen Untersuchungen ein ziemlicher Grad von Genauigkeit zu erreichen ist, und dass auch der Gesammtwiderstand als Function der Geschwindigkeit hiernach bestimmt werden kann. Wenn man sich aber damit nicht begnügt, sondern die Gesammtwirkung zurückführen will auf die Reibung der einzelnen Schichten

der Flüssigkeit an einander, so wird in diesem Falle die Rechnung sehr complicirt, hauptsächlich weil sich die Geschwindigkeit und Richtung der Bewegung ändert, und weil, wenn man nicht ein unendlich grosses Gefäss einführen will, die Gestalt des Gefässes mit in Rechnung gezogen werden muss.

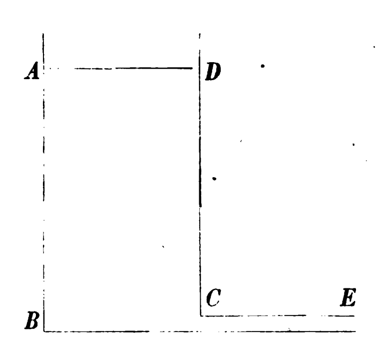
Aehnliche Einwürfe lassen sich gegen die Methode erheben, die Zähigkeit zu bestimmen aus der Abnahme der Schwingungen in einer U-förmigen Röhre. So viel mir bekannt, hat zuerst Lambert diese Methode zur Bestimmung der Zähigkeit vorgeschlagen.

Ganz anders verhält es sich mit der dritten Methode, die Zähigkeit einer Flüssigkeit durch den Ausfluss aus Röhren zu bestimmen. Diese Methode gewährt so grosse Vortheile vor den beiden andern, dass ich mich auf sie allein beschränken werde. Beim Fliessen einer Flüssigkeit unter constantem Druck durch eine cylindrische Röhre fallen offenbar die obigen Einwendungen weg, indem wir eine geradlinige und gleichförmige Bewegung und zu gleicher Zeit eine leicht in Rechnung zu bringende Gestalt des Gefässes haben. Unsere Hauptaufgabe wird also sein, die Theorie des Ausflusses einer Flüssigkeit unter constantem Druck durch eine gerade cylindrische Röhre zu ermitteln.

Es fehlt durchaus nicht an theoretischen und noch weniger an experimentellen Untersuchungen über diesen Gegenstand, und doch bleibt noch vieles zu leisten übrig, besonders was die Uebereinstimmung der Theorie mit den empirisch gefundenen Formeln betrifft. Vor Allem aber möchte man sich wundern, dass, einige Untersuchungen von Hrn. Baurath Hagen abgerechnet, nirgends der Versuch gemacht worden ist, die Zähigkeit einer Fli gkeit auf den numerischen Werth der Kraft zurü l die zur Verschiebung zweier Flüssigkeitsschich wenn diess geschehen, kann es mögli

menhang zwischen der Zähigkeit und der Temperatur, der Menge eines aufgelösten Salzes u. s. w. einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Die gegenwärtige Arbeit beschränkt sich darauf, die Theorie des Ausflusses einer Flüssigkeit durch eine Röhre so zu entwickeln, dass daraus der *numerische Werth der Kraft* bestimmt werden kann, *welche nöthig ist, um zwei Flüssigkeitsschichten mit einer bestimmten constanten Geschwindigkeit über einander zu verschieben.*

Es sei $ABCD$ ein Gefäss, in welchem die Flüssigkeit auf dem unveränderlichen Niveau AD gehalten werde; eine cylindrische Röhre CE, die an das Gefäss angesetzt ist, dient zum Ausflusse der Flüssigkeit. Die Höhe des Niveaus im Gefässe $ABCD$ über der Oeffnung E, deren Durchmesser im Vergleich zur Höhe DC verschwindet, nennen wir die Druckhöhe und bezeichnen sie mit h. Diese Druckhöhe hat nun offenbar zweierlei zu leisten, sie muss erstens der ausfliessenden Flüssigkeit ihre Geschwindigkeit ertheilen, und zweitens den Widerstand überwinden, der durch die Reibung der Flüssigkeit in der Röhre verursacht wird. Wir theilen daher unser h in zwei Theile, in die Geschwindigkeitshöhe h' und in die Widerstandshöhe h'', so dass also:



$$\text{I.} \quad h = h' + h''.$$

Worin besteht nun der Widerstand, der beim Fliessen der Flüssigkeit durch die Röhre auftritt?

Derselbe kann von drei Ursachen herrühren:

1) Von der Reibung der Flüssigkeit gegen die feste Wand, und

2) von der Reibung der einen Flüssigkeitsschicht gegen die anliegende.

Dass bei den Flüssigkeiten, welche die Gefässwand benetzen (und diese allein fallen in das Gebiet der gegenwärtigen Untersuchung) eine Verschiebung der Flüssigkeitsschichten an einander stattfindet, unterliegt nicht dem geringsten Zweifel, da die oberflächlichste Betrachtung des fliessenden Wassers in Flüssen, Canälen und Röhren zeigt, dass die verschiedenen Flüssigkeitsfäden nicht dieselbe Geschwindigkeit besitzen. Wir betrachten daher zuerst den Widerstand, den die gegenseitige Verschiebung der Flüssigkeitstheilchen verursacht, und werden nachher zeigen, dass neben diesem Widersstande der von der Reibung an der Wand herrühende ganz verschwinden muss.

Wir zerlegen uns den Flüssigkeitscylinder der Ausflussröhre in eine Anzahl concentrischer Schichten, deren Wand nur aus je einer Molecülschicht bestehen soll. Die grösste Geschwindigkeit besitzt offenbar der Flüssigkeitsfaden, welcher die Axe der Röhre bildet und die Geschwindigkeit einer Schicht wird um so geringer sein, je weiter sie von der Axe entfernt ist, die geringste Geschwindigkeit hat natürlich die Schicht, welche unmittelbar die Wand berührt. Nennen wir v die Geschwindigkeit und ϱ die Entfernung der Schicht von der Axe, so haben wir:

$$v = f(\varrho)$$

und die Aufgabe wird sein, die Form dieser Function zu bestimmen. Hr. Hagen hat angenommen, dass die Geschwindigkeit der Schicht ihrer Entfernung von der Wand proportional sei, es wird jedoch durch diese Annahme etwas eingeführt, was erst zu bestimmen ist.

Jede Schicht reibt sich nun mit den beiden anliegenden, der inneren und der äusseren; durch die Reibung mit der innern Schicht wird eine Kraft ent[illegible]kelt, die nach aussen geht, wir nehmen diese Richtung p[illegible]tiv; durch die Reibung

mit der äusseren Schicht hingegen erhalten wir eine negative Kraft; die Summe dieser beiden giebt die in Folge der Reibung auf die Flüssigkeitsschicht einwirkende Kraft.

Wovon hängt nun diese Reibung ab?

Mehrere Versuche beweisen, dass diese Reibung von dem Drucke unabhängig ist, sie ist ferner proportional der Oberfläche, denn die Unabhängigkeit von der Oberfläche bei der Reibung fester Körper ist nur scheinbar, da man den Druck nicht auf die Einheit der Oberfläche, sondern im Ganzen berechnet und sich somit die Oberfläche schon als Factor im Drucke befindet. Was nun die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit betrifft, so nehmen wir an, die Reibungskraft sei der relativen Geschwindigkeit beider Schichten proportional. Diese Annahme lässt sich zwar dadurch rechtfertigen, dass man sagt, bei doppelter Geschwindigkeit muss ein Theilchen von doppelt so vielen andern losgerissen werden: bewiesen wird aber diese Annahme am besten dadurch, dass man durch ihre Einführung Formeln findet, die mit der Erfahrung übereinstimmen.

Ermitteln wir nun die Grösse dieses Reibungswiderstandes.

Die Länge der Röhre sei l, der Radius r, die Anzahl der Moleeüle, die bei der betreffenden Flüssigkeit auf die Längeneinheit gehen, n und somit $\frac{1}{n}$ die Entfernung zweier Schichten; die Geschwindigkeit sei v und die Entfernung unserer Schicht von der Axe ϱ.

Die Geschwindigkeit der nächst innern Schicht wird:

$$v' = f\left(\varrho - \frac{1}{n}\right)$$

$$= f(\varrho) - \frac{df(\varrho)}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2f(\varrho)}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \ldots$$

$$= v - \frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \ldots$$

Die Geschwindigkeit der nächst äusseren Schicht:

$$v'' = v + \frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \dots$$

Die Geschwindigkeitsunterschiede (relativen Geschwindigkeiten) sind somit:

$$v' - v = -\frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \dots$$

$$v'' - v = \frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \dots$$

Die Kraft, welche nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke eines Molecüls und der Einheit der Oberfläche mit der Einheit der Geschwindigkeit an einer andern Schicht zu verschieben, nennen wir k; dieses k multiplicirt mit $v' - v$ und mit der inneren Oberfläche unserer Schicht: $2\pi\left(\varrho - \frac{1}{2n}\right) \cdot l$ giebt die innere Reibung:

$$r' = k\, 2\pi\left(\varrho - \frac{1}{2n}\right) \cdot l\left(-\frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \dots\right)$$

während die äussere Reibung:

$$r'' = k\, 2\pi \left(\varrho + \frac{1}{2n}\right) \cdot l\left(\frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \dots\right)$$

Somit wird die in Folge der Reibung auf die Flüssigkeitsschicht einwirkende Kraft:

$$r = r' + r'' = 2\pi l k \left(\varrho \frac{d^2v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n^2}\right)$$

$$= 2\pi l k \frac{1}{n^2} \left(\varrho \frac{d^2v}{d\varrho^2} + \frac{dv}{d\varrho}\right)$$

wenn wir nämlich, wie diess bei der Kleinheit von $\frac{1}{n}$ geschehen darf, die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen.

Da wir nun gleichförmige Bewegung in der Röhre haben, so muss dieser Kraft durch den [illegible] r Widerstandsröhre h'' entsprechenden Druck das [illegible] werden; dieser Druck [illegible]

$$2\pi\varrho \frac{1}{n} h'' P s$$

wenn P das Gewicht der Volumeneinheit Wasser und s das specifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Somit haben wir folgende Gleichung:

$$\text{II.} \quad 2\pi\varrho \frac{1}{n} h'' P s + 2\pi l k \frac{1}{n^2} \left(\varrho \frac{d^2v}{d\varrho^2} + \frac{dv}{d\varrho} \right) = 0$$

oder:

$$\frac{d^2v}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{dv}{d\varrho} + \frac{h'' P s n}{l k} = 0$$

Diese Gleichung dient nun zur Bestimmung des v als Function von ϱ.

Wir müssen nun noch die Gränzbedingungen aufsuchen. Es ist leicht einzusehen, dass die Geschwindigkeit am Rande der Röhre gleich 0 sey. Es folgt diess schon mit ziemlicher Sicherheit aus dem Umstande, dass in engen Röhren von verschiedener Substanz die Flüssigkeit auf gleiche Art fliesst, sobald nur die Röhren glatt sind und von der Flüssigkeit benetzt werden. Es geht diess auch ferner hervor aus der Beobachtung von Canälen und Flüssen, wo man deutlich am Rande eine ruhende Schicht wahrnehmen kann. Es lässt sich aber dieser Satz auch beweisen, sobald man nur annimmt, dass die Reibung zwischen einer Glas- oder Metallschicht und einer Wasserschicht eine Kraft von derselben Ordnung sei wie die Reibung zweier Wasserschichten, was allerdings nicht immer angenommen worden ist. Nehmen wir nämlich an, die Randschicht habe eine endliche Geschwindigkeit, so würde eine zurückhaltende Reibungskraft auf sie wirken, die einer endlichen Geschwindigkeit proportional ist, und eine vorwärtsziehende Reibungskraft, die einem unendlich kleinen Geschwindigkeitsunterschiede proportional ist; da nun aber der Druckkraft bei allen andern Schichten das Gleichgewicht gehalten wird durch die Differenz zweier Kräfte, die

unendlich kleinen Geschwindigkeitsdifferenzen proportional sind, so muss offenbar auch bei der Randschicht die Geschwindigkeit nur unendlich klein, also für die Rechnung gleich 0 sein. Wir haben somit als erste Gränzbedingung:

$$a) \text{ für } \varrho = r \qquad v = 0$$

Die zweite Gränzbedingung betrifft den mittleren Faden: bei diesem muss $\frac{dv}{d\varrho} = 0$ sein, denn, fände das nicht statt, so hätten wir hier, wo nur eine äussere Reibung verhanden ist, eine der Grösse $\frac{1}{n}$ proportionale zurückhaltende Kraft; bei allen andern Schichten hatte der Druck nur eine der Grösse $\frac{1}{n^2}$ proportionale Widerstandskraft zu überwinden, also wird diess auch beim mittlern Faden der Fall sein müssen; somit haben wir als zweite Gränzbedingung:

$$b) \text{ für } \varrho = 0 \qquad \frac{dv}{d\varrho} = 0$$

Wir gehen nun über zur Integration der Gleichung II, und führen zu diesem Zweck in die Gleichung ein:

$$v = y - \frac{h' P s n}{4 l k} \varrho^2$$

und erhalten:

$$\frac{d^2y}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{dy}{d\varrho} = 0$$

oder: $\frac{dy}{d\varrho} + \frac{\text{const.}}{\varrho}$

da nun für $\varrho = 0$

$$\frac{dv}{d\varrho} = 0$$

und somit auch: $\frac{dy}{d\varrho} = 0$

so muss const $= 0$

woraus $y = c$

wo c constant.

Das Integral unserer Gleichung ist somit:

$$v = -\frac{h'' P s n}{4 l k} \varrho^2 + c$$

und da für

$$\varrho = r$$
$$v = 0$$

$$\text{III.} \quad v = \frac{h'' P s n}{4 l k} (r^2 - \varrho^2)$$

Es folgt aus dieser Gleichung dass die in einer bestimmten Zeit ausgeflossene Wassermenge der Inhalt eines Umdrehungsparaboloïdes ist. Es sei nun V das Volumen des ausgeflossenen Wasses, so ist:

$$V = -\pi \int_{\varrho=0}^{\varrho=r} \varrho^2 \, d v$$

und da:

$$d v = -\frac{h'' P n s \varrho d \varrho}{2 l k}$$

so folgt:

$$\text{IV.} \quad V = \frac{\pi h'' P s n r^4}{8 l k}$$

das heisst:

Die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge ist proportional der Widerstandshöhe, der vierten Potenz des Radius und umgekehrt proportional der Länge der Röhre.

Nimmt man enge und lange Röhren, so wird die Geschwindigkeitshöhe gegen die Widerstandshöhe verschwinden, und wir dürfen h an die Stelle von h'' setzen; dann folgt:

$$V = \frac{\pi P s n}{8 k} \cdot \frac{h r^4}{l}$$

Diess stimmt nun vollkommen mit der Formel, die von Hrn. Poiseuille durch eine grosse Anzahl von Versuchen mit Wasser bestimmt wurde, ohne dass er dabei durch irgendwelche theoretische Betrachtungen geleitet war; wir

werden daher die obige Formel die Poiseuille'sche Formel nennen Die Versuche von Hrn. Poiseuille stimmen innerhalb einer gewissen Gränze, auf die wir später zurückkommen werden, so genau mit der angegebenen Formel, dass an der Richtigkeit derselben nicht im Geringsten gezweifelt werden kann.

Man wird es daher natürlich finden, wenn ich es für überflüssig hielt, durch eigene Versuche die Bestätigung der obigen Formel zu liefern; besonders da mir die Hülfsmittel nicht zu Gebote standen, um auch nur annäherungsweise denselben Umfang und dieselbe Präcision meinen Versuchen zu geben, welche sie durch die Poiseuille'sche Arbeit erlangt haben. Um jedoch einerseits eine eigene Einsicht in die bei solchen Versuchen zu beobachtenden Umstände zu erlangen und andererseits die Gränzen deutlich zu erkennen, wo die Abweichung von der Poiseuilleschen Formel eintritt, habe ich dennoch einige Versuche mit gläsernen Capillarröhren und Wasser vorgenommen; ich machte sie im Laboratorium des Hrn. Wiedemann, dem ich für die mir gegebene Anleitung den aufrichtigsten Dank hier ausspreche.

Die Versuche wurden mit sehr einfachen Hülfsmitteln angestellt. Ein gläserner Cylinder von etwas über zwei Fuss Höhe diente als Druckgefäss, unten befand sich eine durch einen Hahn verschliessbare Oeffnung, in welche die Röhren eingesetzt werden konnten; die Höhe im Druckgefäss wurde dadurch constant erhalten, dass aus einem höher stehenden mit einem Hahn versehenen Mariotte'schen Gefässe so viel Wasser zugelassen wurde als durch die Ausflussröhre abfloss, was leicht regulirt werd[illegible] konnte. Die Längen der Röhren wurden direct g[illegible] s[illegible] [illegible] d il[illegible] Durchmesser aus dem Gewichte des darin e[illegible] silbers berechnet. Dass solche [illegible]hr[illegible] bei welchen der Durchmesser

dass dieselben auf das sorgfältigste gereinigt wurden, versteht sich von selbst.

Bedeutet l die Länge der Röhre, r den Radius derselben, beides in Centimetern; M die Ausflussmenge in Grammen, t die zum Ausfluss der Menge M nöthige Zeit, so dass $\frac{M}{t}$ unserer Grösse V proportional ist, und τ die Temperatur des Wassers in Centigraden, so haben wir folgende Tabelle:

r und h constant.

$r = 0^{cm},05502$ $h = 29^{cm},05$

	l	$\frac{M}{t}$	$\frac{M}{t}.l$	τ
	cm	gr		o
1)	39,75	0,2509	99,75	19,7
2)	38,35	0,2607	99,98	19,7
3)	35,44	0,2820	100,12	19,7
4)	33,11	0,3234	107,1	20,2
5)	28,59	0,3507	100,3	20,4
6)	25,82	0,3845	99,3	20,2
7)	23,09	0,4174	96,9	19,8
8)	20,72	0,4605	95,4	20,1
9)	17,93	0,5184	92,97	19,6
10)	15,08	0,5910	89,1	19,6
11)	12,10	0,6940	83,97	19,5
12)	9,55	0,7896	75,32	19,7
13)	7,12	0,9083	64,67	19,7
14)	5,45	1,0503	57,22	19,5
15)	4,21	1,148	48,33	19,6
16)	2,86	1,282	36,66	19,5
17)	1,40	1,557	21,8	19,1.

Der Werth von $\frac{M}{t}.l$ bleibt bei den vier ersten Versuchen so ziemlich constant, wenigstens so weit es bei den mit so unvollkommenen Mitteln angestellten Versuchen zu

erwarten war. Die grosse Menge beim vierten Versuch rührt grösstentheils von der höhern Temperatur her, die einen sehr wesentlichen Einfluss hat. Vom vierten Versuche an nehmen die Werthe ab, was also zeigt, dass die Gränze des Poiseuille'schen Gesetzes nach dem vierten Versuche liegt.

r und l constant.

$r = 0{,}03094$ $l = 30^{cm},57$.

	h	$\frac{M}{t}$	$\frac{M}{th}$	τ
	cm	gr		o
1)	29,05	0,0286	0,000982	16,8
2)	25,9	0,0258	0,000997	17,3
3)	21,5	0,0210	0,000978	16,3
4)	16,3	9,0159	0,000997	16,2
5)	12,1	0,0118	0,000973	16,3
6)	5	0,0044	0,000978	17,4

Die Abweichungen, welche hier die Werthe $\frac{M}{th}$ zeigen, sind so unregelmässig, dass wir sie nur der ungenauen Beobachtungsmethode zuschreiben können; wir sind also hier innerhalb der Gränze geblieben, die für das Poiseuille'sche Gesetz gilt.

h constant $h = 29^{cm},05$.

	l	r	$\frac{M}{t}$	$\frac{Ml}{tr^4}$	τ
	cm	cm	gr		o
1)	39,75	0,05502	0,2509	1088000	19,7
2)	30,57	0,03094	0,0286	953900	16,8
3)	20,67	0,0525	0,3462	941	1
4)	3,83	0,01397	0,00941	9461	

Auch hier lässt sich die grös[illegible]

verschiedenen Temperatur erl

Die Poiseuille'sche Formel ist somit auch durch unsere Versuche bestätigt; da nun auch die Rechnung vollkommen mit den Resultaten der Erfahrung übereinstimmt und wir durch die theoretische Formel einen Aufschluss über die Bedeutung der Constanten erhalten, so kann sie uns dazu dienen, die Zähigkeit auf einen bestimmten numerischen Werth zurückzuführen. Wir haben nämlich:

$$V = \frac{\pi P s n}{8k} \cdot \frac{hr^4}{l}$$

wir können dann beim Versuch eine so lange und enge Röhre nehmen, dass die Poiseuille'sche Formel als vollkommen richtig betrachtet werden kann; die Grössen P, V, s, h, r und l können direct bestimmt werden und somit kann $\frac{k}{n}$. durch Rechnung gefunden werden. k ist die Kraft, die nöthig ist um zwei Flüssigkeitsschichten von der Einheit der Oberfläche mit der Einheit der Geschwindigkeit an einander vorbeizuführen, somit ist $\frac{k}{n}$ die Kraft, die nöthig ist, um dieselbe Flüssigkeitsschicht mit einer n Mal kleineren Geschwindigkeit zu verschieben, das heisst also die Kraft, die nöthig ist, um zwei Flüssigkeitsschichten von der Einheit der Oberfläche mit einer solchen Geschwindigkeit aneinander zu verschieben, dass die eine in Beziehung auf die andere in der Sekunde um die Entfernung zweier Molecüle vorrückt, diese Grösse nennen wir die *Zähigkeit* und bezeichnen sie mit z und haben somit:

$$\text{V.} \quad V = \frac{\pi P s}{8z} \cdot \frac{hr^4}{l}$$

oder:

$$\text{VI.} \quad z = \frac{\pi P s h r^4}{8Vl}$$

Nehmen wir den Quadratmeter als Flächeneinheit, so finden wir für z aus den Poiseuille'schen Versuchen bei:

	gr
0° C.	0,18142
10	0,13351
15	0,11668
20	0,10296
25	0,09162
30	0,08212
35	0,07406
40	0,06718
45	0,06123

Die bedeutende Abhängigkeit von der Temperatur ist auch aus diesen Werthen zu erkennen.

Unsere Hauptaufgabe wäre nun gelöst; wir haben ein bestimmtes Maass für die Zähigkeit gefunden, und da die Ausflussversuche sehr leicht anzustellen sind, und die verschiedenen Grössen wie Druckhöhe, Länge der Ausflussröhre, Radius der Ausflussröhre und Ausflussmenge mit Leichtigkeit gemessen werden können, so ist die Zähigkeit einer Flüssigkeit eine Grösse, deren Bestimmung nicht viel schwieriger ist als die des spezifischen Gewichtes.

Es handelt sich nun aber noch darum, zu erklären, warum die Poiseuille'sche Formel nur innerhalb gewisser Gränzen sich als richtig erweist. Es sind zwei Einflüsse, die sich hier geltend machen. Erstens ist es natürlich, dass bei bedeutenderer Geschwindigkeit die Geschwindigkeitshöhe nicht mehr gleich Null und somit h nicht mehr für h'' gesetzt werden darf. Zweitens aber tritt bei weiten Röhren und besonders bei weiten Röhren mit rauhen Wänden, neben dem von uns betrachteten Reibungswiderstande ein zweiter Widerstand auf, der unter Umständen sogar zum vorherrschenden werd[illegible] kann. [illegible] ist leicht einzusehen, dass nur in engen [illegible]hr[illegible] gl[illegible] Wänden die einzelnen Schichten nach [illegible] ol[illegible] ten Weise sich ruhig an einander vo[illegible]

wird der Durchmesser grösser oder die Wände rauh, so treten seitliche Bewegungen, Wirbel, Vibrationen u. s. w. in der Flüssigkeit auf, die natürlich eine gewisse Menge lebendige Kraft verzehren; diesen zweiten Widerstand werden wir den *Erschütterungswiderstand* nennen.

Wir betrachten nun vorerst den Fall, wo die Geschwindigkeitshöhe nicht mehr vernachlässigt werden darf. Um die Geschwindigkeitshöhe zu erhalten, berechnen wir die lebendige Kraft der in einer Sekunde ausgeflossenen Flüssigkeit und suchen dann die Druckhöhe, welche in der Sekunde diese lebendige Kraft liefern kann.

Die Masse der in einer Sekunde ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge der Schicht, die in der Entfernung ϱ von der Axe der Röhre liegt, beträgt:

$$v \cdot \frac{P}{g} \cdot s\, 2\pi\, \varrho\, d\varrho$$

(wo g die Beschleunigung der Schwerkraft bedeutet) und somit ihre lebendige Kraft:

$$v^3 \cdot \frac{P}{g} \cdot s\, 2\, \pi\, \varrho\, d\, \varrho$$

und die lebendige Kraft der in der ganzen Sekunde ausgeflossenen Flüssigkeit:

$$2\,\pi\, \frac{P}{g}\, v \int_0^r v^3\, \varrho\, d\, \varrho$$

Die Geschwindigkeitshöhe sei h'; sie kann in der Zeiteinheit einer Flüssigkeitsmenge $\pi r^2 \frac{P}{g} s \sqrt{2gh'}$ die Geschwindigkeit $\sqrt{2gh'}$ ertheilen und somit ist die lebendige Kraft, welche die Höhe h' liefern kann:

$$\pi\, r^2 \frac{P}{g}\, s\, (2gh')^{\frac{3}{2}}$$

Wir haben somit zur Bestimmung von h' die Gleichung:

$$2\pi \frac{P}{g} s \int_0^r v^3 \varrho d\varrho = \pi r^2 \frac{P}{g} s (2gh')^{\frac{3}{2}}$$

oder:

$$2\int_0^r v^3 \varrho d\varrho = r^2 (2gh')^{\frac{3}{2}}$$

Führen wir nun für v seinen Werth

$$\frac{h'' P s}{4lz} (r^2 - \varrho^2)$$

oder

$$\frac{(h-h')Ps}{4lz} (r^2 - \varrho^2)$$

ein, und lösen die Gleichung nach h' auf, so erhalten wir:

$$h' = \frac{s^2 P^2 r^4 h + 2^{\frac{16}{3}} g l^2 z^2 \pm \sqrt{2^{\frac{19}{3}} s^2 P^2 r^4 h g l^2 z^2 + 2^{\frac{32}{3}} g^2 l^4 z^4}}{s^2 P^2 r^4}$$

führen wir diess ein in den Werth von

$$V = \frac{\pi (h-h') P s r^4}{8lz}$$

so erhalten wir:

$$V = \frac{2^{\frac{7}{3}} \pi \left(-glz \mp \sqrt{2^{-\frac{13}{3}} s^2 P^2 r^4 h g + g^2 l^2 z^2}\right)}{sP}$$

Da nun V immer positiv ist, so müssen wir bei der Wurzel das + Zeichen nehmen und haben also:

$$\text{VII.}\quad V = \frac{2^{\frac{7}{3}} \pi \left(-glz + \sqrt{2^{-\frac{13}{3}} s^2 P^2 r^4 h g + g^2 l^2 z^2}\right)}{sP}$$

Diess ist also die Gleichung, welche die Ausflussmenge der Flüssigkeit bestimmt, wenn auf die Geschwindigkeitshöhe, nicht aber auf den Erschütterungswiderstand, Rücksicht genommen wird, es müssen also dieser Gleichung alle die Versuche genügen, bei welchen wir enge und glatte Röhren haben, und die Geschwindigkeit nicht gar zu gross

Das Integral unserer Gleichung ist somit:

$$v = -\frac{h'' P s n}{4 l k} \varrho^2 + c$$

und da für

$$\varrho = r$$
$$v = 0$$

$$\text{III.} \quad v = \frac{h'' P s n}{4 l k} (r^2 - \varrho^2)$$

Es folgt aus dieser Gleichung dass die in einer bestimmten Zeit ausgeflossene Wassermenge der Inhalt eines Umdrehungsparaboloïdes ist. Es sei nun V das Volumen des ausgeflossenen Wasses, so ist:

$$V = -\pi \int_{\varrho=0}^{\varrho=r} \varrho^2 \, d v$$

und da:

$$d v = -\frac{h'' P n s \varrho d \varrho}{2 l k}$$

so folgt:

$$\text{IV.} \quad V = \frac{\pi h'' P s n r^4}{8 l k}$$

das heisst:

Die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge ist proportional der Widerstandshöhe, der vierten Potenz des Radius und umgekehrt proportional der Länge der Röhre.

Nimmt man enge und lange Röhren, so wird die Geschwindigkeitshöhe gegen die Widerstandshöhe verschwinden, und wir dürfen h an die Stelle von h'' setzen; dann folgt:

$$V = \frac{\pi P s n}{8 k} \cdot \frac{h r^4}{l}$$

Diess stimmt nun vollkommen mit der Formel, die von Hrn. Poiseuille durch eine grosse Anzahl von Versuchen mit Wasser bestimmt wurde, ohne dass er dabei durch irgendwelche theoretische Betrachtungen geleitet war; wir

werden daher die obige Formel die Poiseuille'sche Formel nennen Die Versuche von Hrn. Poiseuille stimmen innerhalb einer gewissen Gränze, auf die wir später zurückkommen werden, so genau mit der angegebenen Formel, dass an der Richtigkeit derselben nicht im Geringsten gezweifelt werden kann.

Man wird es daher natürlich finden, wenn ich es für überflüssig hielt, durch eigene Versuche die Bestätigung der obigen Formel zu liefern; besonders da mir die Hülfsmittel nicht zu Gebote standen, um auch nur annäherungsweise denselben Umfang und dieselbe Präcision meinen Versuchen zu geben, welche sie durch die Poiseuille'sche Arbeit erlangt haben. Um jedoch einerseits eine eigene Einsicht in die bei solchen Versuchen zu beobachtenden Umstände zu erlangen und andererseits die Gränzen deutlich zu erkennen, wo die Abweichung von der Poiseuille-schen Formel eintritt, habe ich dennoch einige Versuche mit gläsernen Capillarröhren und Wasser vorgenommen; ich machte sie im Laboratorium des Hrn. Wiedemann, dem ich für die mir gegebene Anleitung den aufrichtigsten Dank hier ausspreche.

Die Versuche wurden mit sehr einfachen Hülfsmitteln angestellt. Ein gläserner Cylinder von etwas über zwei Fuss Höhe diente als Druckgefäss, unten befand sich eine durch einen Hahn verschliessbare Oeffnung, in welche die Röhren eingesetzt werden konnten; die Höhe im Druckgefäss wurde dadurch constant erhalten, dass aus einem höher stehenden mit einem Hahn versehenen Mariotte'schen Gefässe so viel Wasser zugelassen wurde als durch die Ausflussröhre abfloss, was leicht regulirt werden konnte. Die Längen der Röhren wurden direct gemessen und ihre Durchmesser aus dem Gewichte des darin enthaltenen Quecksilbers berechnet. Dass solche Röhren ausgelesen wurden, bei welcher [illegible] messer möglichst constant war, und

$r = 0^{cm},05502 \quad h = 29^{cm},05$

	l	$\frac{M}{t}$	z	τ
	cm	gr	gr	°
1)	39,75	0,2509	0,1028	19,7
2)	38,35	0,2607	0,1024	19,7
3)	35,44	0,2826	0,1019	19,7
4)	33,11	0,3234	0,0945	20,2
5)	28,59	0,3507	0,1003	20,4
6)	25,82	0,3845	0,1005	20,2
7)	23,09	0,4174	0,1026	19,8
8)	20,72	0,4605	0,1024	20,1
9)	17,93	0,5184	0,1031	19,6
10)	15,08	0,5910	0,1040	19,6
11)	12,10	0,6940	0,1060	19,5
12)	9,55	0,7896	0,1120	19,7
13)	7,12	0,9083	0,1206	19,7
14)	5,45	1,0503	0,1206	19,5
15)	4,21	1,1480	0,1285	19,6
16)	2,86	1,2820	0,1408	19,5
17)	1,40	1,5570	0,1215	19,1

Die Werthe von z sind für den Quadratmeter als Flächeneinheit berechnet.

Es bleiben hier die Werthe von z auch nicht constant, sondern nehmen, wenn auch ziemlich unbedeutend, mit der Ausflussgeschwindigkeit zu. Wir können daraus schliessen, dass wenn sich auch die Abweichungen unserer Versuche von der Poiseuille'schen Formel zum grössten Theile durch die Berücksichtigung der Geschwindigkeitshöhe erklären lassen, doch noch eine Abweichung stattfindet, die ihre Erklärung nur darin finden kann, dass bei grösseren Geschwindigkeiten noch ein Widerstand auftritt, den wir bis jetzt in unserer Rechnung nicht berücksichtigten; es ist das nichts anderes als der schon oben erwähnte Erschüt-

terungswiderstand, den wir am Schlusse unserer Arbeit etwas genauer hetrachten werden, und der sich also schon hier zu erkennen giebt.

Um deutlicher zu sehen, wie gross die Abweichungen unserer Versuche von den Ergebnissen der erhaltenen Formel sind, haben wir mit dem z, das als Mittel aus den drei ersten Werthen der obigen Tabelle erhalten wird, das heisst mit

$$z = 0{,}1024$$

aus der Formel VII das V für die übrigen Versuche berechnet und dadurch folgende Tabelle erhalten:

$$r = 0^{cm}{,}05502. \quad h = 29^{cm}{,}05.$$

	l	$\frac{M}{t}$ berechnet	$\frac{M}{t}$ gefunden	Differenz	τ
	cm	gr	gr		o
4)	33,11	0,2998	0,3234	— 0,0236	20,2
5)	28,59	0,3441	0,3507	— 0,0066	20,4
6)	25,82	0,3781	0,3845	— 0,0064	20,2
7)	23,09	0,4183	0,4174	0,0009	19,8
8)	20,72	0,4605	0,4605	0,0000	20,1
9)	17,93	0,5210	0,5184	0,0026	19,6
10)	15,08	0,6015	0,5916	0,0105	19,6
11)	12,10	0,7119	0,6940	0,0179	19,5
12)	9,55	6,8386	0,7896	0,0490	19,7
13)	7,12	0,9956	0,9083	0,0873	19,7
14)	5,45	1,133	1,0503	0,0827	19,5
15)	4,21	1,253	1,148	0,105	19,6
16)	2,86	1,292	1,282	0,010	19,5
17)	1,40	1,586	1,557	0,029	19,1

Die Vergleichung der Poiseuille'schen Versuche mit unserer Formel hat ebenfalls gezeigt, dass der bedeutendste Theil der Abweichung von der Poiseuille'schen Formel sich durch die Einführung der Geschwindigkeitshöhe beseitigen lässt.

Wir gehen nun über zu den Beobachtungen, die mit weiten Röhren gemacht sind. Wenn wir für dieselben nach unserer Formel die Ausflussmenge berechnen, so fällt dieselbe bedeutend grösser aus als die wirkliche durch den Versuch bestimmte Menge, oder, was auf dasselbe herauskommt, wenn wir aus den Versuchen mit weiten Röhren das z nach unserer Formel berechnen, so wird dasselbe zu gross ausfallen, und zwar im Allgemeinen um so grösser, je weiter die Röhren und je grösser die Geschwindigkeit.

Um diess recht augenscheinlich zu zeigen, wählen wir ein Paar mit Wasser angestellte Versuche von Darcy. In der ersten Coloumne steht die Nummer des Versuches von Darcy. Die Längen sind auf Centimeter und die Volumina auf Cubikcentimeter reducirt.

$l = 10000^{cm}$

	h	r	V	z
	cm	cm	cc	gr
23	1057,1	1,33	711,9	1,824
145	1680,7	4,095	17054	10,88
172	410,5	12,16	91962	36,60

Hieraus ist deutlich zu erkennen, dass das z nicht mehr constant bleibt, sondern ganz bedeutend zunimmt, indem wir aus dem Versuche No. 172 von Darcy einen beinahe 300 Mal zu grossen Werth für z berechnet haben. Die Formel, die also die Erscheinungen bei engen Röhren erklärte, passt nicht mehr für die weiten Röhren. Diess ist nun auch neben dem praktischen Bedürfnisse hauptsächlich Schuld daran, dass das Problem über das Fliessen in Röhrenleitungen ganz selbstständig und unabhängig von dem für die Capillarröhren behandelt wurde. Die meisten Arbeiten hatten dabei einen praktischen Zweck im Auge, nämlich Formeln aufzustellen, die zur Berechnung einer Röhrenleitung dienen sollten. Unsere Aufgabe ist eine

vollkommen andere, wir wollen zeigen, dass dieselben Grundbedingungen, die uns den Aufschluss über die Erscheinungen der engen Röhren gegeben haben, auch noch für weite Röhren gelten, nur dass dabei noch neue Umstände hinzutreten, die bei den engen Röhren vernachlässigt bleiben konnten. Wir werden daher auch auf die hiefür aufgestellten Formeln nicht weiter eingehen, für die praktische Anwendung sind sie tauglich, aber über den innern Vorgang beim Fliessen des Wassers durch eine Röhre geben sie keinen Aufschluss, besonders da sie nicht die Verschiebung der einzelnen Schichten an einander in Rechnung bringen, sondern fast immer von dem Satze des Parallelismus der Schichten ausgehen und nur den Widerstand betrachten, den das Wasser in Gesammtheit erleidet.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass hier bei den weiten Röhren neue Verhältnisse auftreten, die bei der Aufstellung der frühern Formel nicht berücksichtigt wurden; das heisst, es tritt hier noch ein neuer Widerstand dazu, der bei engen Röhren und geringer Geschwindigkeit verschwindet, bei weiten Röhren und grosser Geschwindigkeit jedoch sehr bedeutend werden kann, es ist diess der schon öfters erwähnte *Erschütterungswiderstand.* Es ist leicht zu sehen, dass nur bei engen Röhren und geringer Geschwindigkeit alle Theilchen sich geradlinig der Axe der Röhre parallel bewegen werden, bei weiten Röhren und grösserer Geschwindigkeit werden seitliche Strömungen, Wirbel und vibrirende Bewegungen eintreten, die alle in Folge der dabei entstehenden Reibung eine gewisse Menge der lebendigen Kraft, welche von der Druckhöhe geliefert wird, verzehren werden. Die vibrirenden Bewegungen werden besonders dann eintreten, wenn die Röhrenwände rauh sind und der Durchmesser der Röhre öfters variirt. Alle diese Widerstände fassen wir unter dem Namen des Erschütterungswiderstandes zusammen, da sie ähn-

lich dem Widerstande sind, den ein Wagen beim Fahren auf rauher Strasse erfährt.

Dieser Erschütterungswiderstand hängt nun offenbar nicht von der relativen Geschwindigkeit ab, mit welcher eine Schicht der nebenanliegenden voraneilt, sondern von der absoluten Geschwindigkeit derselben, und da ein Theilchen bei doppelter Geschwindigkeit doppelt so viele und zu gleicher Zeit doppelt so starke Stösse bekommt, so nehmen wir an, es sei dieser Widerstand dem Quadrate von r proportional. Es ist ferner leicht einzusehen, dass dieser Widerstand von der Substanz der Röhre nicht unabhängig ist und besonders auch von der Rauhigkeit der Röhrenwand abhängen muss, wie diess sehr deutlich aus den in sehr grossartigem Maassstabe angestellten Versuchen des Hrn. Darcy hervorgeht.

Wir müssen nun die Grösse des Erschütterungswiderstandes für unsere Schicht entwickeln. Bedeutet a den von der Beschaffenheit der Röhrenwand und dem Radius der Röhre abhängigen Erschütterungswiderstand bei der Einheit der Geschwindigkeit und der Einheit der Masse, so ist derselbe für die Geschwindigkeit v und die Masse $2\pi\varrho \frac{1}{n} l \frac{P}{g} s$, die unsere Schicht besitzt, gleich:

$$2\pi\varrho \frac{1}{n} l \frac{P}{g} s\, a\, v^2.$$

Es muss also bei der Gleichung II dieses Glied noch hinzugefügt werden, und zwar mit negativem Zeichen, weil diese Kraft nach innen zu wirkt, wir haben also:

$$\text{X.}\quad 2\pi\varrho \frac{1}{n} h'' P s + 2\pi l k \frac{1}{n^2}\left(\varrho \frac{d^2v}{d\varrho^2} + \frac{dv}{d\varrho}\right) - 2\pi\varrho \frac{1}{n} l \frac{P}{g} s\, a\, v^2 = 0$$

oder:

$$\text{XI.}\quad \frac{d^2v}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{dv}{d\varrho} - \frac{a P s v^2}{g z} + \frac{h'' P s}{l z} = 0$$

Diess ist also die Fundamentalgleichung für die Bewegung einer Flüssigkeit in einer Röhre; bei engen Röhren kann a gleich 0 gesetzt werden und dann geht sie in die schon behandelte Differentialgleichung über. Die Integration der Gleichung XI in geschlossener Form ist wohl nicht möglich; die Integration durch Reihen führte mich auch zu keinem Ziele; ich musste mich mit der Behandlung des Gränzfalles begnügen, wo das a verhältnissmässig gross wird, das heisst, wo wir annehmen können, dass der mittlere Faden annäherungsweise eine Geschwindigkeit hat, die dem Erschütterungswiderstande allein entspricht, und wo also der Reibungswiderstand nur zur Bestimmung der Function dient, nach welcher die Geschwindigkeit von der Mitte nach dem Rande zu abnimmt.

Die Ausführung der Rechnung befindet sich in Poggendorff's Annalen Band CIX, pag. 421; folgende Tabelle mag nur zeigen, wie weit die berechneten a constant sind.

$l = 10000^{cm}$ $r = 12^{cm},16$

	h''	c	$\frac{a}{g}$
	cm	cm	
166	9,4	30,7	0,004398
167	20,2	45,2	0,004370
168	47,3	70,7	0,004191
169	115	110,6	0,004170
170	229	154,7	0,004246
171	320	183,3	0,004227
172	410,5	207,3	0,004240
173	1398,1	383,3	0,004226

Als Mittel daraus ergibt sich:

0,004258

Weitere Beispiele füge ich hier nicht bei; zahlreiche Berechnungen haben mich überzeugt, dass bei andern Versuchen, die den oben bezeichneten Bedingungen genügen, da a auch für dieselbe Röhre constant bleibt.

Wir stellen hier noch ein Mal die Resultate unserer Arbeit zusammen.

1) *Definition.* Wir bezeichnen mit dem Namen *Zähigkeit* die Kraft, die nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke eines Molecüls und der Einheit der Oberfläche in einer Sekunde mit gleichförmiger Geschwindigkeit um die Entfernung zweier Molecüle an einer zweiten Schicht vorbeizuschieben.

2) Diese Zähigkeit beträgt für Wasser bei 10° C. und bei dem Quadratmeter als Flächeneinheit:

0,13351 Grm.

3) Die Zähigkeit nimmt sehr bedeutend mit der Temperatur ab.

4) Die Reibung zwischen zwei Flüssigkeitsschichten ist
   a) unabhängig von dem Druck;
   b) proportional der Grösse der reibenden Oberfläche;
   c) proportional der relativen Geschwindigkeit beider Schichten.

5) Aus diesen Bedingungen lassen sich die Gesetze für enge Röhren vollkommen ableiten.

6) Auch die Gesetze, die bei weiten Röhren stattfinden, lassen sich aus dieser Reibung erklären, sobald man noch einen *Erschütterungswiderstand* zu Hülfe nimmt.

7) Dieser Erschüttterungswiderstand hängt ab von der Beschaffenheit und dem Durchmesser einer Röhre und ist dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional.

METEOROLOGIE.

Herr Rathsherr PETER MERIAN: Meteorologische Uebersicht des Jahres 1859.

Die Mitteltemperaturen aus den täglichen Mitteln der höchsten und niedrigsten Thermometerständen berechnet sind folgende:

Jan.	+	0°, 0 R.
Febr.	+	2, 7
März	+	6, 3
April	+	8, 2
Mai	+	10, 7
Juni	+	14, 1
Juli	+	17, 9
Aug.	+	16, 0
Sept.	+	12, 4
Oct.	+	9, 5
Nov.	+	3, 2
Dec.	—	1, 9
Jahresmittel	+	8°, 3

Eine Vergleichung mit der im letzten Hefte S. 337 mitgetheilten Uebersicht der vorhergehenden 30 Jahre erzeigt, dass die Jahrestemperatur das allgemeine Mittel um 0°,7 übersteigt. Wir hatten demnach ein sehr warmes

Jahr. In dem angegebenen Zeitraum treffen wir höhere Jahresmittel nur im Jahr 1852 mit 8°,4 und im Jahr 1835 mit 9°,2.

Was die einzelnen Monate betrifft, so stehen die Monate Januar, Februar, März und April höher als gewöhnlich. Besonders hoch ist die Temperatur des März, 2°,6 höher als das dreissigjährige Mittel, und bloss von dem März des Jahrs 1836, welcher 7°,3 gezeigt hat, übertroffen. Mai und Juni weichen wenig vom allgemeinen Mittel ab; Juli, August, September und October übertreffen dasselbe. Besonders ist das mit dem Monat Juli der Fall, welcher inner den 30 Jahren noch niemals eine so hohe Mitteltemperatur, 2°,8 höher als die allgemeine, erreicht hat. Der Juli 1834 mit 17°,7 war in dem angegebenen Zeitraum der wärmste Monat. Der Monat November stand niedriger, als das allgemeine Mittel und der December war ungewöhnlich kalt.

Der höchste Thermometerstand wurde beobachtet am 9. August mit 27°,6. Es ist das ein ungewöhnlich hoher Stand. Am tiefsten stand das Thermometer den 28. December mit — 14°,1 ebenfalls ein ziemlich tiefer Stand.

Die Anzahl der Tage, an welchen Regen gefallen ist, beträgt 138; die der Schneetage 19. Werden von der Summe abgezogen 5 Tage, an welchen Regen und Schnee zugleich niedergefallen ist, so haben wir an 152 Tagen atmosphärische Niederschläge, eher etwas mehr als das allgemeine Mittel, ungeachtet der ungewöhnlich hohen Jahrestemperatur. Hingegen ist die Zahl der fast ganz bedeckten Tage 101, eine beträchtlich geringere als die gewöhnliche. Tage mit Riesel waren 3, mit Hagel 4, mit Gewittern 13. Nordlichter wurden an 4 Tagen wahrgenommen, eine grössere Zahl als schon seit langen Jahren.

Der mittlere Rheinstand an dem Pegel der Rheinbrücke war 5,40 Schweizer Fuss, also wiederum beträchtlich höher

als in den beiden vorhergegangenen Jahren, obwohl in der Reihe der 51 Jahre, seit welchen die Pegelbeobachtungen aufgezeichnet werden, immer ein noch sehr niedriges Jahresmittel, wie die Vergleichung mit den S. 336 mitgetheilten Angaben erzeigt. Der höchste Rheinstand war 13′,0 am 1. November; der niedrigste 2′,0 am 25. und 26. Januar.

Der mittlere Barometerstand um 1 Uhr Nachmittags, auf die gewöhnliche Weise reduzirt, betrug 27″,3‴79. Das barometrische Mittel um 9 Uhr Vormittags stand um 0‴,43 höher, als dasjenige um 3 Uhr Nachmittags. Der höchste Barometerstand wurde beobachtet den 10. Januar um 7 Uhr Morgens mit 28″,0‴,40, ein sehr hoher Stand, in den letzten 30 Jahren nur von demjenigen des 11. Febr. 1849, welcher 28″0‴,64 erzeigt hat, übertroffen. Der niedrigste Barometerstand fand statt den 21. October, um 3 Uhr Nachmittags, mit 26″,6‴,40.

Den 26. Oct. 1859 legt Hr. Rathsherr Peter Merian einen Brief vor des Hrn. Friedrich Schmid, Telegraphisten an der hiesigen Station, über die beobachteten Störungen an den Telegraphenlinien während der Nordlichter vom 28. August und 2. September. Es sind diese Beobachtungen im Einklang mit den in verschiedenen Zeitschriften enthaltenen Mittheilungen. Der Brief, vom 2. September 1859 datirt, lautet folgendermassen:

Seit den sieben Jahren meiner Anstellung bei der Telegraphenverwaltung ist mir eine solche Erscheinung noch niemals vorgekommen.

Am 28. August, ungefähr um 12 Uhr Nachts, wurde auf der Pariser Linie der Schreibhebel des Morsé angezogen. Diess dauerte ungefähr eine Minute. Nachdem es wieder aufgehört hatte, wurde der St. Galler Apparat an-

gezogen und so nach einander auf den Linien Zürich, Chaux-defonds, Olten, Mülhausen und Carlsruhe. So kam immer abwechselnd Strom auf allen Linien. Die Stärke des Stromes war ungefähr 20 bis 24 Grad auf unsern Boussolen, dann verschwand derselbe wieder.

Heute den 2. September hatten wir neuerdings eine ähnliche Erscheinung. Morgens zwischen 4 und 5 Uhr kam auf einmal auf allen Apparaten zusammen constanter Strom. Alle Morséhebel wurden angezogen, und zwar in einer Stromstärke von 10 bis 60 Grad. Wir bemerkten auch, dass die Nadeln der Boussolen auf den Linien nach Westen eine entgegengesetzte Ablenkung hatten, als auf den Linien nach Osten. Bald änderte die Ablenkung, und die Nadel bewegte sich langsam auf die andere Seite auf allen Apparaten zugleich.

Gegen 8 Uhr konnten wir mit der badischen Station in Klein-Basel sprechen, da es die kürzeste Linie ist, nachher mit Mülhausen und Olten, welche zwei Linien eine Länge von 6 Stunden haben. Gegen 12 Uhr Mittags konnten wir zeitweise mit allen Stationen correspondiren, aber nur einen Augenblick, da der Strom sogleich wieder die Correspondenz unterbrach, ungefähr wie am 28. August, und so ging es fortwährend bis Nachmittags 3 Uhr, wo wir den Status quo wieder hatten. Auf der Pariser Linie kam der Strom am stärksten, die Erscheinung dauerte auch dort am längsten und der Strom war anhaltender, dann verschwand er wieder gänzlich.

In Baden, Württemberg, Hessen, Baiern, Oesterreich, Italien, Schweiz und Frankreich wurden die gleichen Beobachtungen gemacht. Ich bemerkte, dass auf langen Linien, wie z. B. Basel-Paris, der Strom anhaltender und stärker war, als auf den kurzen. Bellinzona hatte die Erscheinung 2 Stunden später als wir und eine Stunde länger,

und in Oesterreich kam der Strom zuerst auf den directen Linien von Bregenz nach Wien.

Aus Bellinzona wird mir gemeldet: Von 6 Uhr Morgens bis Abends 4 Uhr hatten wir die gleiche Erscheinung wie in Basel. Der Strom kam allmählig wachsend bis auf 60 Grad und nahm ab bis 0, gieng dann auf die andere Seite bis 60 Grad, und so fort auf allen Linien. In Piemont und Mailand wurden ähnliche Wahrnehmungen gemacht.

Von St. Gallen theilte man mir mit: Bregenz berichtete, dass anfänglich die Erscheinung nur auf den zwei Innsbruck-Wiener-Linien sich kundgab, später aber auf alle Linien sich ausdehnte. Wir bemerkten die Stromstärke, die Abwechslung der Ablenkungen der Boussole und die starke Inclination der Magnetnadel. Wir hatten in verschiedenen Perioden 10 bis 60 Grad Strom.

Ich habe Versuche über die Einwirkung dieses Stromes auf den menschlichen Körper gemacht. Diese Einwirkung war bei starkem Strom gar keine ungestüme wie beim Blitze, sondern eine fortwährende sanfte, eigenthümlich leichte, aber durchdringliche Erschütterung.

In Genf, Piemont und in Paris auf den 70 dort einmündenden Linien wurden ähnliche Wahrnehmungen gemacht.

Wir versuchten mit diesem Strom Zeichen nach andern Stationen zu geben, z. B. nach Zürich, welches uns verstand, hingegen wir dasselbe nicht. Die Zeichen machten wir auf dem Taster verkehrt, konnten aber zu keinem Resultat gelangen, weil wir zu spät den Anfang gemacht haben, und zu jener Zeit der Strom nicht mehr constant war.



Nach pag. 433 (Bogen 29 bis 33) haben die Seiten u
Zahlen; es soll heissen 434 bis 512, statt 334 bis 412.

VERZEICHNISS DER MITGLIEDER

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN BASEL.

Ehrenmitglieder.

Herr *Cuming*, Esq. in London (1851).
„ *Nic. Fuss*, Prof. der Math. in St. Petersburg (1843).
„ *John Will. Herschel*, Baronet in Slough (1839).
„ *Max. Pettenkofer*, Prof. in München (1860).
„ *Ed. Rüppel* in Frankfurt a. M. (1851).
„ *Schattenmann* in Buxwiller (1851).
„ *Wheatstone*, Prof. in London (1839).

Correspondirende Mitglieder.

Herr *Louis Agassiz*, Prof. in Cambridge, V. St. (1836).
„ *Bider*, Med. Dr. in Langenbruck (1839).
„ *Karl Ludw. Blume*, Med. Dr. in Leyden (1842).
„ *Charles Bovet* in Fleurier, Ct. Neuchâtel (1840).
„ *Alexander Braun*, Prof. in Berlin (1836).

Herr *Ad. Brongniart*, Prof. am Jardin d. plantes in Paris (1836).
„ *Karl Brunner*, Prof. der Chemie in Bern (1835).
„ *Heinr. Buff*, Prof. der Chemie in Giessen (1830).
„ *Karl Bruch*, Prof. in Giessen (1850).
„ *Ed. Cornaz*, Med. Dr. in Neuchâtel. (1856).
„ *Louis Coulon*, Dir. des Museums in Neuchâtel (1856).
„ *James D. Dana*, Prof. in Newhaven (1860).
„ *Ed. Desor*, Prof. in Neuchâtel (1856).
„ *Aug. de la Rive*, Prof. in Genf (1836).
„ *Adolphe De Lessert* in Paris (1839).
„ *Dettwyler*, Med. Dr. in Hellertown, V. St. (1836).
„ *Drew*, Dr. in Southampton (1853).
„ *Alex. Ecker*, Prof. in Freiburg i. B. (1844).
„ *Mich. Faraday*, Prof. in London (1836).
„ *J. G. Fischer*, Dr. in Hamburg (1852).
„ *F. Frey-Herosé*, Bundesrath in Bern (1835).
„ *Alphonse Gacogne* in Lyon (1854).
„ *Gassiot*, Esq. in London (1839).
„ *Golding-Bird*, Dr. in London (1839).
„ *Thomas Graham*, Prof. in Glasgow (1836).
„ *Grove* in London (1839).
„ *C. F. Gurlt*, Prof. in Berlin (1838).
„ *James Hall*, Staatsgeolog in New-York (1860).
„ *Rud. Häusler*, Med. Dr. in Lenzburg (1851).
„ *Jäger*, Prof. in Stuttgart (1839).
„ *Joule* in Manchester (1860).
„ *E. Im Thurm*, Dr. in Schaffhausen (1837).
„ *Kerner*, Phil. Dr. in Frankfurt a. M. (1858).
„ *J. Kettiger*, Seminardirector in Wettingen (1837).
„ *H. Kunze*, Prof. der Botanik in Leipzig (1838).
„ *Löwig*, Prof. in Breslau (1838).
„ *C. F. Ph. von Martius*, Prof. in München (1838).
„ *J. J. Matt*, Med. Dr. in Bubendorf (1839).
„ *J. B. Melson*, Dr. in Birmingham (1839).

Herr *Meyer*, Phil. Dr. aus Heilbronn (1858).
„ *Philipp Meyer*, Militär-Apotheker in Batavia (1841).
„ *Hugo Mohl*, Prof. der Botanik in Tübingen (1836).
„ *Mohr*, Dr. in Coblenz (1839).
„ *Mowatt*, Med. Dr. in England (1830).
„ *E. Mulsant*, Bibliothekar der Stadt Lyon (1851).
„ *Müller*, Prof. in Leyden (1842).
„ *Alexis Perrey*, Prof. in Dijon (1842).
„ *Theod. Plieninger*, Prof. in Stuttgart (1838).
„ *C. G. C. Reinwardt*, Prof. in Leyden (1842).
„ *Riis*, Missionar (1840).
„ *J. Rœper*, Prof. in Rostock (1826).
„ *Fried. Ryhiner*, Med. Dr. in Nordamerika (1830).
„ *Dan. Schenkel*, Prof. in Heidelberg (1839).
„ *Rud. Schinz*, Prof. in Zürich (1835).
„ *von Schlechtendal*, Prof. in Halle (1838).
„ *Schlegel*, Dr., Conservator etc. in Leyden (1842).
„ *J. L. Schönlein*, Prof. in Berlin (1839).
„ *Schrötter*, Prof. der Chemie in Wien (1853).
„ *J. R. Schuttleworth*, Dr. in Bern (1836).
„ *von Seckendorff* (1838).
„ *C. Th. von Siebold*, Prof. in Breslau (1846).
„ *P. F. von Siebold*, Prof. in Leyden (1842).
„ *B. Silliman*, Vater, Prof. in Newhaven (1860).
„ *Herm. Stannius*, Prof. in Rostock (1846).
„ *Bernh. Studer*, Prof. in Bern (1835).
„ *Ad. Tschudy*, Dr. von Glarus (1839).
„ *F. A. Walchner*, Prof. in Carlsruhe (1836).
„ *Ben. Wölfflin* von Basel (1840).
„ *Heinr. Wydler*, Med. Dr. in Bern (1830).
„ *Zimmer*, Fabrikant in Frankfurt a. M. (1858).

Verzeichniss der ordentlichen Mitglieder.

Herr *Aebi*, Med. Dr. (1858).
„ *Sigmund Alioth*, Med. Dr. (1844).
„ *Autenheimer*, Rector (1856).
„ *J. Ballmer*, Ph. Dr. (1847).
„ *F. Becker*, Lehrer an der Gewerbschule (1853).
„ *J. J. Bernoulli*, Ph. Dr. (1826).
„ *Joh. Bernoulli* zur goldenen Münz (1856).
„ *Leonh. Bernoulli-Bär* (1840).
„ *Ach. Bischoff*, Nationalrath (1840).
„ *Ed. Bischoff* (1855).
„ *Bischoff-Ehinger* (1841).
„ *Bischoff-Iselin* (1840).
„ *Bischoff-Respinger*, Stadtrathspräsident (1838).
„ *Bischoff-Keller*, Oberst (1852).
„ *Markus Bölger*, Sohn (1839).
„ *Fried. Brenner*, Med. Dr. und Prof. (1830).
„ *Bulacher*, Ph. Dr., Staatschemiker (1852).
„ *Chr. Burckhardt*, Med. Dr., App. (1834).
„ *Ach. Burckhardt*, Med. Dr. (1840).
„ *Aug. Burckhardt*, Med. Dr. (1834).
„ *J. J. Burckhardt*, J. U. D., Bürgermeister. (1838).
„ *Fried. Burckhardt-Brenner* (1853).
„ *Hier. Burckhardt-Iselin* (1838).
„ *Rud. Burckhardt-Burckhardt*, Med. Dr. (1839).
„ *Wilh. Burckhardt-Forcart* (1840).
„ *L. Burckhardt-Schönauer* (1847).
„ *Martin Burckhardt*, Med. Dr. (1847).
„ *Daniel Burckhart*, Stadtrath (1849).
„ *Louis Burckhardt-Forcart* (1858).
„ *Karl Leon Burckhardt* (1849).
„ *Hermann Christ*, J. U. D. (1857).

Herr *De Gonmois-Lichtenhan* (1857).
„ *Louis Dizerens* (1849).
„ *Daniel Ecklin*. Med. Dr. (1856).
„ *R. Forcart-Gentschick* (1858.)
„ *Afred Frey*. Med. Dr. (1845).
„ *Chr. Grimm*. Med. Dr. (1852).
„ *W. Geigy*. Oberst (1826).
„ *F. Goppelsröder*. Ph. Dr. (1859).
„ *Ed. Hagenbach*. Phil. Dr. (1855).
„ *F. Hagenbach*. Stadtrath (1829).
„ *Mich. Hammerlin* (1840).
„ *Andr. Heusler*. Prof. (1830).
„ *Friedr. Heusler* (1817).
„ *Hindermann-Hauser* (1842).
„ *Wilh. His*. Med. Dr. und Prof. (1854).
„ *J. Hoppe*. Prof. (1852).
„ *L. Imhof*. Med. Dr (1826).
„ *J. Iselin-Burckhardt* (1817).
„ *H. Iselin*. Med. Dr. (1833).
„ *Hermann Kinkelin* (1860)
„ *C. G. Jung*. Prof. (1825).
„ *Andr. Laroche* (1840).
„ *German Laroche* Deputat (1817).
„ *Albert Lotz* (1841).
„ *Rud. Maas*. Med. Dr. (1856).
„ *Fried. Meissner* Prof (1828).
„ *H. Merian-Vonder Mühll* (1843).
„ *P. Merian* Rathsherr (1819)
„ *Rud. Merian* Prof (1824).
„ *Rud. Merian-Iselin* (1844).
„ *Rud. Merian-Burckhardt* (1847)
„ *Merian-Köchlin* (1858)
„ *Sam. Merian-Merian* (1840)
„ *F. Miescher* Prof (18[illegible])

